

Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy

**Měření energie zakázaného pásu polovodičových nanočástic  
optickými metodami**

**Band-gap measurements of semiconductor nanoparticles using  
optical methods**

**Student:** Tereza Tkáčová

**Vedoucí práce:** doc. RNDr. Dalibor Ciprian, Ph.D.

Ostrava 2018

# Zadání bakalářské práce

Student: **Tereza Tkáčová**  
Studijní program: B3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie  
Téma: **Měření šířky zakázaného pásu polovodičových nanočástic optickými metodami**  
**Band-gap measurements of semiconductor nanoparticles using optical methods**  
Jazyk vypracování: čeština

## Zásady pro vypracování:

Šířka zakázaného pásu vybraných polovodičových nanočástic bude měřena technikou spektrální reflektometrie. Pro pochopení této měřicí metody bude třeba nastudovat Kubelka-Munk teorii odrazu na rozptylujícím prostředí.

Samotné experimenty budou prováděny v sestavě s optickým spektrometrem s nízkým rozlišením. Standardní reflektometrické uspořádání bude rozšířeno o měření s použitím integrační sféry. Student by měl zvládnout základní teorii radiometrických měření v optickém oboru.

Pro vyhodnocení experimentálních výsledků bude třeba zvládnout techniku detekce absorpční hrany pomocí konstrukce Taucova grafu. Bude třeba si osvojit a vyzkoušet fitovací techniky vhodné k nalezení maximálního sklonu absorpční hrany.

Experimentální metodika bude aplikována na různé typy polovodičových nanočástic ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ ) s cílem stanovit hodnotu šířky zakázaného pásu.

Práce by měla mít metodický charakter, kterým by zprostředkovala porozumění fyzikální podstaty metody i potenciálním uživatelům z oboru chemických a materiálových věd.

## Seznam doporučené odborné literatury:

L. Yang and B. Kruse, "Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application," J. Opt. Soc. Am. A vol. 21, 1933–1941 (2004).

L. Yang, B. Kruse, and S. J. Miklavcic, "Revised Kubelka–Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media," J. Opt. Soc. Am. A vol. 21, 1942–1952 (2004).

J. M. Palmer, B. J. Grant, The Art of Radiometry, Pulished by SPIE, 2010

A.B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting ," Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 91 (2007) 1326–1337

R. Lopez, R. Gomez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and

commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study," J. Sol-Gel Sci. Technol. vol. 61, 1–7 (2012)

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. Dalibor Ciprian, Ph.D.**

Konzultant bakalářské práce: doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Datum zadání: 05.01.2018

Datum odevzdání: 21.05.2018



vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
prorektorka pro studium



### **Místopřísežné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 21.5.2018

---

Tereza Tkáčová



Prohlašuji, že:

- Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 - školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci, nebo poskytnut licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Buru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 21.5.2018

---

Tereza Tkáčová

Jméno a příjmení autora práce: Tereza Tkáčová

Adresa trvalého pobytu autora: Emanuela Podgorného 148/18, 70030, Ostrava-Dubina

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá měřením energie zakázaného pásu polovodičových nanočástic. Cílem práce bylo seznámit se s teorií k měření energie zakázaného pásu a experimentálně určit energii zakázaného pásu vybraných polovodičových nanočástic ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ). Měření zakázaného pásu probíhalo za pomoci optických metod. Naměřená spektra reflektance byla přepočtena za pomoci K-M funkce a byl sestaven Taucův graf. K získání hodnoty energie zakázaného pásu se využila numerická první derivace Taucova grafu. Rozdílný přístup k měření a vyhodnocování dat byl diskutován s ohledem na vypočítané energie zakázaného pásu. Byly také pozorovány rozdíly mezi vypočtenými výsledky a hodnotami uvedenými v literatuře.

Klíčová slova: zakázaný pás, Kubelka-Munk teorie, Taucův graf, difuzní reflektanční spektroskopie, nanočástice

## **Annotation**

This bachelor thesis is focused on band-gap measurements of semiconductor nanoparticles. The aim of the thesis was to get acquainted with the theoretical background of band-gap measurement and experimentally determine the energy of the band-gap of selected semiconductor nanoparticles ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ). The band-gap measurements was obtained using optical methods. The measured reflectance spectra were evaluated using the Kubelka-Munk function, and subsequently Tauc plot was computed. The value of the band-gap energy was obtained using the numerically counted first derivative of Tauc plot. The different approaches to measurement and the evaluation of data was discussed with respect to computed band-gap energies. The possible differences among to counted results and data available in literature were observed.

Key words: band-gap, Kubelka-Munk theory, Tauc plot, diffuse reflectance spectroscopy, nanoparticles

## **Bibliografická citace**

TKÁČOVÁ, Tereza. Měření energie zakázaného pásu polovodičových nanočástic optickými metodami. Ostrava, 2018. Bakalářská práce. VŠB-Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce doc. RNDr. Dalibor Ciprian, Ph.D.

### **Poděkování**

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce panu doc. RNDr. Daliborovi Ciprianovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a rady, které mi v průběhu psaní bakalářské práce poskytl. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Richardovi Dvorskému, Ph.D. za jeho ochotu a vstřícnost.

V neposlední řadě bych také chtěla poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu a trpělivost v průběhu celého studia.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Polovodiče</b>	<b>2</b>
2.1	Vlastní polovodiče . . . . .	3
2.2	Nevlastní polovodiče . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Úvod do optické spektroskopie</b>	<b>6</b>
3.1	Absorpce . . . . .	6
3.2	Transmise . . . . .	7
3.3	Odraz . . . . .	8
3.4	Difúzní odraz . . . . .	9
3.5	Kubelka-Munk teorie . . . . .	9
3.6	Energie zakázaného pásu . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Použité experimentální vybavení</b>	<b>15</b>
4.1	UV-VIS Spectrophotometer UV-2600 . . . . .	15
4.2	Integrační koule . . . . .	17
4.2.1	Přenos záření v integrační kouli . . . . .	17
4.2.2	Rovnice pro zářivost . . . . .	18
4.2.3	Integrační koule ISR-2600Plus . . . . .	20
4.3	Malvern Zetasizer NanoZS . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Určení energie zakázaného pásu</b>	<b>23</b>
5.1	Oxid zinečnatý . . . . .	28
5.2	Oxid wolframový . . . . .	33
5.3	Oxid titaničitý . . . . .	35

5.4	Grafitický nitrid uhlíku . . . . .	38
5.5	Shrnutí experimentálních výsledků . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>42</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Nanočástice díky své velikosti a velkému měrnému povrchu mají mnoho výjimečných fyzikálních a chemických vlastností. Právě díky těmto speciálním vlastnostem nacházejí široká využití v mnohých oblastech jako elektronika (senzory, elektronické součástky, displeje), biomedicínské aplikace (nosiče léků, antibakteriální povlaky, kontrastní látky), strojírenství (povlakování, maziva), materiálovém inženýrství, životní prostředí, energetický průmysl a další. Jednou z oblastí, kde se nanočástice využívají je také fotokatalýza [1].

Fotokatalýza je proces, při kterém dochází k degradaci látek vlivem záření o určité vlnové délce. Mezi vhodné katalyzátory, na kterých probíhá fotokatalýza, se řadí polovodičové nanočástice. Fotokatalýza se využívá k degradaci různých polutantů (pesticidů, barev, bakterií), které by mohly znečistit vodu, půdu či životní prostředí. Fotokatalýzu ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti katalyzátoru, které mají vliv na průběh procesu, jedním z důležitých fyzikálních faktorů je energie zakázaného pásu. [2].

Cílem práce bylo seznámení s problematikou měření a určování energie zakázaného pásu a ukázat postup vyhodnocení energie zakázaného pásu pro různé vzorky polovodičových nanočástic. První kapitola práce obsahuje úvod, v druhé kapitole jsou krátce shrnuty informace o polovodičích a třetí kapitola je věnována stručnému úvodu do optické spektroskopie. Ve čtvrté kapitole je popsáno přístrojové vybavení, které bylo použito v praktické části pro měření, pátá kapitola je věnována vyhodnocování energie zakázaného pásu jednotlivých měřených vzorků polovodičových nanočástic a v poslední kapitole je shrnutí výsledků a závěr.

# Kapitola 2

## Polovodiče

Polovodič je elektricky vodivá látka, která má hodnotu měrné vodivosti za normální teploty, mezi měrnou vodivostí pro izolanty a vodiče. Každá látka je složena z elementárních částic neboli protonů, elektronů a neutronů. Různou kombinací těchto částic vznikají atomy. Atomy nebo ionty se pak vzájemně kombinují a vytvářejí složitější struktury. Pokud je vzniklá struktura nějakým způsobem uspořádaná jen v určitých oblastech nebo na velmi krátké vzdálenosti jedná se o látku amorfni. Pokud jsou atomy pravidelně uspořádány, a tato pravidelnost je zachovávána i na delší vzdálenosti, jedná se o látky krystalické. Rozložení atomů v krystalické látce lze přiřadit určitý prostorový útvar - krystalovou mřížku. Právě vlastnosti atomů a tvar krystalové mřížky ovlivňují vlastnosti polovodičů. Největší vliv na vlastnosti polovodičů mají substituční bodové poruchy mřížky, při kterých dochází k nahrazení atomu daného prvku atomem prvku jiného.

Atomy jsou tvořeny kladně nabitým jádrem, kolem kterého obíhají elektrony na uzavřených drahách. Stav těchto elektronů se popisuje pomocí čtyř kvantových čísel. Hlavní kvantové číslo  $n$ , které určuje vlastní hodnoty energie elektronu a nabývá hodnot  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ; vedlejší kvantové číslo  $l$ , které udává vlastní hodnoty velikosti momentu hybnosti, to nabývá hodnot  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ ; pak magnetické kvantové číslo  $m$ , určuje směr magnetického momentu elektronu, který vznikl obíháním elektronu kolem jádra, nabývá hodnot  $m = l, (l - 1), \dots, 0, \dots, -(l - 1), -l$ ; a spinové kvantové číslo  $s$ , určuje hodnotu rotačního momentu elektronu a nabývá hodnot  $s = \pm \frac{1}{2}$ . Každý elektron má svůj soubor kvantových čísel  $(n, l, m, s)$ , který udává jeho kvantový stav. Jak

definuje Pauliho princip vylučnosti, kvantový stav musí být pro každý elektron jedinečný, což znamená, že libovolné dva elektrony se musí lišit alespoň jedním kvantovým číslem. V případě, kdy by se několik stejných atomů spojilo do krystalu, došlo by k porušení Pauliho principu a některé elektrony by měly stejný kvantový stav. Proto dochází k rozštěpení každého kvantového stavu pro daný izolovaný atom na určitý počet rozdílných kvantových stavů, tento počet je roven počtu atomů, které tvoří krystal. Dojde ke vzniku pásů kvantových stavů. Každému kvantovému stavu odpovídá určitá energie, pro krystal tedy platí, že existují pásy dovolených energií, které jsou odděleny pásy energií zakázaných. Pásový model pevné látky lze zhruba rozdělit na vnitřní pás, kde jsou elektrony pevně vázané k jádru, váleční pás, kde se nacházejí elektrony, které mohou tvořit chemické vazby, vodivostní pás, kde přechází elektrony uvolněné z valenčního pásu, mohou se pohybovat a způsobují vodivost látky a poslední zakázaný pás, který se nachází mezi valenčním a vodivostním pásem [3].

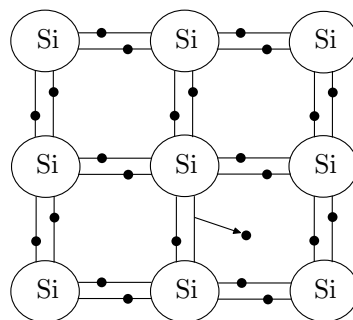
Vodivost polovodičů závisí na mnoha faktorech: tlaku, teplotě, vnějším elektromagnetickém poli a dalších podmínkách. Každý polovodič charakterizuje jeho šířka zakázaného pásu. Polovodiči mohou být jednoduché prvky, hlavně ty ze IV. skupiny periodické tabulky prvků: křemík (Si) a germanium (Ge). Dále existují sloučeninové polovodiče, které jsou ve formě sloučeniny dvou či více různých prvků. Sloučeninové polovodiče lze dále rozdělit do několika skupin: sloučeniny III. a V. skupiny periodické tabulky prvků, kam patří například arsenid galitý (GaAs), nitrid hlinitý (AlN), fosfid galitý (GaP); sloučeniny prvků II. a VI. skupiny periodické tabulky prvků - sulfid kadmátý (CdS), oxid zinečnatý (ZnO), sulfid zinečnatý (ZnS); a sloučeniny prvků IV. a VI. skupiny tabulky prvků např. oxid olovnatý (PbO), oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>), telurid olovnatý (PbTe) [3].

## 2.1 Vlastní polovodiče

Polovodič se nazývá vlastní, pokud ve své struktuře neobsahuje žádné příměsi. Jako příklad lze zmínit křemík, který má ve valenční vrstvě 4 elektrony. Všechny tyto elektrony tvoří kovalentní vazbu se sousedními atomy.

Se vzrůstající teplotou může dojít k narušení kovalentní vazby a elektrony mohou získat dostatek energie, aby dokázaly překonat zakázaný pás a dostat se do pásu vodivost-





Obrázek 2.1: Vlastní polovodič

ního. Když dojde k uvolnění elektronu, vznikne po něm ve valenčním pásu díra, kterou může zaplnit elektron z jiné vazby, vznikne tedy pár elektron-díra. Tento proces se nazývá mechanismus vlastní generace. Elektron musí získat dostatek energie pro přeskok, například od vnějšího elektrického pole. Když začne elektrické pole působit, uvolněné elektrony začnou vést proud, stejně tak se začnou pohybovat díry, které se chovají jako kladné částice a také se podílí na vedení proudu. Pro každý polovodičový materiál existuje vlastní koncentrace  $n_i$ , která je v ideálním vlastním polovodiči rovna koncentraci elektronů  $n$  a koncentraci děr  $p$  [3]:

$$n = p = n_i \quad (2.1)$$

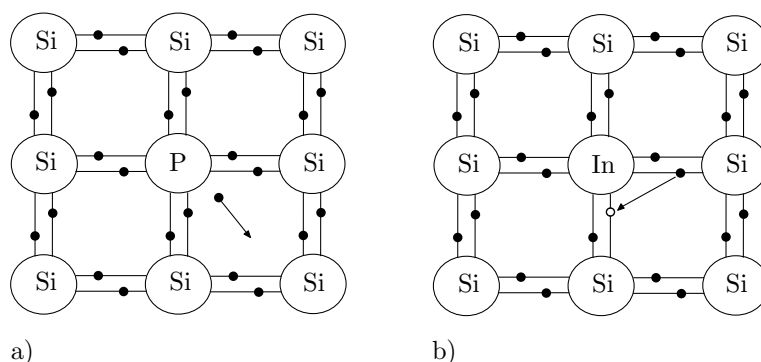
Koncentrace částic, které se podílí na vedení proudu ve vlastním polovodiči tedy závisí na teplotě a šířce zakázaného pásu.

## 2.2 Nevlastní polovodiče

Nevlastní vodiče [3] vznikají poruchou krystalové mřížky, nejčastěji substitucí. Mají ve své struktuře příměsové prvky. Dochází k tomu, že jeden z atomů je nahrazen jiným cizím atomem. Tyto cizí atomy mohou být buď pětímocné nebo trojmocné prvky. Jako příklad opět vezmeme křemík, kde nahradíme jeden atom křemíku pětímocným prvkem, jako je například fosfor (P), arsen (As), antimon (Sb). Tyto polovodiče jsou označovány jako polovodiče typu N. Čtyři z pěti valenčních elektronů pětímocného prvku vytvoří s křemíky vazby. Pátý elektron zůstává nevyužitý a je jen slabě vázán k pětímocnému atomu, takže je potřeba mnohem menší energie pro jeho uvolnění než v případě vlastního polovodiče. Tento elektron se může uvolnit už při normální teplotě

okolí. Elektrony obsazují zvláštní donorové hladiny, které se nachází v zakázaném pásu, těsně pod vodivostním pásem.

V případě, že atom křemíku nahradíme trojmocným prvkem, vznikne polovodič typu P. Mezi trojmocné příměsi patří: hliník (Al), gallium (Ga), Indium (In). Elektrony trojmocného prvku vytvoří tři vazby se sousedními atomy krystalové mřížky a na místě čtvrté vazby bude díra. Tu pak může zaplnit elektron některého sousedního atomu křemíku. V tomto typu polovodiče tedy převládá vodivost způsobená dírami. Díry pak obsazují speciální akceptorové hladiny, které se nachází v zakázaném pásu těsně nad horní hranou valenčního pásu. U nevlastních polovodičů je koncentrace nosičů náboje dána aktivací příměsí, kdy odchází ke generaci pouze jednoho typu nosičů náboje (buď N a nebo P) a poté přechodem elektronů do vodivostního pásu za pomoci mechanismu vlastní generace, kdy dochází ke vzniku nosičů obou typů. Koncentrace příměsí, která je využívána pro polovodičové součástky se pohybuje okolo  $10^{17} \text{ m}^{-3}$ .



Obrázek 2.2: Nevlastní polovodič: a)typu N, b)typu P

Jak již bylo zmíněno v úvodu, na povrchu polovodičů dochází k fotokatalýze [4]. Když na fotokatalyzátor (polovodič) necháme dopadat záření o vhodné vlnové délce, dochází k absorpci fotonu a excitaci elektronu do vodivostního pásu. Vhodnou vlnovou délkou je myšleno záření o energii, která je dostatečná pro to, aby elektron překonal zakázaný pás a přešel do pásu vodivostního. Dochází tedy ke generaci páru elektron-díra, který může reagovat s látkami adsorbovanými na povrchu fotokatalyzátoru. Dochází zde ke dvěma reakcím, přičemž elektrony ve vodivostním pásu se účastní redukce a díry ve valenčním pásu oxidace. Pokud se v povrchu fotokatalyzátoru nenacházejí vhodné látky, dochází pouze k rekombinaci.

# Kapitola 3

## Úvod do optické spektroskopie

Informaci o pásové struktuře je možno získat různými metodami, mezi nimiž hraje důležitou roli optická spektroskopie, která je nekontaktní metodou. Když záření dopadne na rozhraní dvou různých prostředí s různými vlastnostmi, zejména s rozdílnou hodnotou indexu lomu dochází k následujícímu: část záření se od hmoty odrazí, část záření se pohltí a část hmotou projde. Tyto děje lze popsat za pomoci reflektance, absorbance a transmitance [5]. Zároveň platí, že součet transmitance  $\tau$ , absorbance  $\alpha$  a reflektance  $\rho$  je roven 1.

$$\tau + \alpha + \rho = 1 \quad (3.1)$$

### 3.1 Absorpce

Absorpce [5, 6] je jev, kdy při dopadu záření na danou látku dochází k pohlcení tohoto záření. Při tomto procesu dochází k přeměně záření na jinou formu energie, nejčastěji na teplo. Absorbance  $\alpha$  je dána poměrem intenzity (zářivého toku) absorbovaného záření k intenzitě (zářivému toku) záření dopadajícího. Lze definovat také spektrální absorbanci  $\alpha(\lambda)$ , která je vztažena na určitou vlnovou délku.

$$\alpha = \frac{\phi_a}{\phi_i}; \alpha(\lambda) = \frac{\phi_a(\lambda)}{\phi_i(\lambda)}, \quad (3.2)$$

$\phi_a, \phi_a(\lambda)$  absorbovaný zářivý tok, absorbovaný zářivý tok při dané vlnové délce a  $\phi_i, \phi_i(\lambda)$  označuje dopadající zářivý tok, dopadající zářivý tok při dané vlnové délce. V případě, že známe hodnotu transmitance  $\tau$ , lze z ní absorbanci určit:

$$\alpha = -\log \tau \quad (3.3)$$

Absorbanci  $\alpha$  lze také měřit v závislosti na koncentraci látky, toho využívají spektrofotometrické metody. Závislost absorbance na koncentraci látky popisuje Lambert-Beerův zákon [7]:

$$\alpha = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (3.4)$$

kde  $\epsilon_{\lambda}$  je molární absorpční koeficient pro danou vlnovou délku,  $c$  je koncentrace látky, a  $l$  je tloušťka absorbující vrstvy.

## 3.2 Transmise

Při transmisi [5, 6] dochází k průchodu záření látkou či prostředím, přičemž záření opustí tuto látku na jiné straně, než do prostředí vstoupilo. Transmise může být spekulární (zrcadlová), difúzní a totální. O spekulární transmisi se jedná, pokud záření projde zrcadlovým (řádným) směrem, při difúzní projde všemi směry kromě zrcadlového (řádného) a k totální transmisi dojde, když záření projde všemi směry. Transmittance  $\tau$  je definována jako poměr intenzity (zářivého toku) záření, které prošlo vzorkem k intenzitě (zářivému toku) záření, které na vzorek dopadlo. Rozlišujeme také spektrální transmitanci  $\tau(\lambda)$ , která je definována v závislosti na dané vlnové délce.

$$\tau = \frac{\phi_t}{\phi_i}; \tau(\lambda) = \frac{\phi_t(\lambda)}{\phi_i(\lambda)}, \quad (3.5)$$

$\phi_t$ ,  $\phi_t(\lambda)$  označuje zářivý tok prošlý vzorkem, zářivý tok prošlý vzorkem při dané vlnové délce a  $\phi_i$ ,  $\phi_i(\lambda)$  označuje dopadající zářivý tok, dopadající zářivý tok při dané vlnové délce.

Kvalitativní měření transmise se provádí za pomoci standardu. Standard by měl mít transmitanci co nejbližší hodnotě 1. Pro zjištění transmittance vzorku se musí naměřit intenzity záření prošlého vzorkem a standardem, a také intenzita pozadí. Intenzitu pozadí naměříme v případě, když na detektor nedopadá záření, což je dosaženo zastíněním zdroje záření, dochází tedy k naměření šumu samotného detekčního řetězce. Intenzitu tmavého spektra je třeba odečíst od intenzit prošlého záření vzorkem a standardem. Transmittance vzorku  $T_{\text{vzorek}}$  lze vypočítat podle následujícího vztahu:

$$T_{\text{vzorek}}(\lambda) = T_{\text{standard}}(\lambda) \cdot \frac{S_{\text{vzorek}}(\lambda) - S_{\text{dark}}(\lambda)}{S_{\text{standard}}(\lambda) - S_{\text{dark}}(\lambda)}, \quad (3.6)$$

kde  $T_{\text{standard}}(\lambda)$  odpovídá transmitanci standardu,  $S_{\text{vzorek}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě prošlého záření vzorkem,  $S_{\text{standard}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě prošlého záření standardem,  $S_{\text{dark}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě pozadí.

### 3.3 Odraz

Při reflexi [5, 6] dopadá záření na rozhraní a dochází k jeho odrazu, tj. návratu do prostředí odkud záření dopadlo. Rozlišujeme odraz spekulární neboli zrcadlový, difúzní anebo jejich kombinaci. Při spekulárním odrazu dochází k odražení záření zrcadlově pouze jedním směrem, na rozdíl od difúzního odrazu, kdy je odražené záření navíc rozptýleno do různých směrů. Poměr intenzity (zářivého toku) záření, které se od materiálu odrazilo k intenzitě (zářivému toku) záření, které dopadlo se pak nazývá reflektance neboli výkonová odrazivost. Lze definovat celkovou reflektanci  $\rho$ , nebo spektrální reflektanci  $\rho(\lambda)$ , která je závislá na určité vlnové délce:

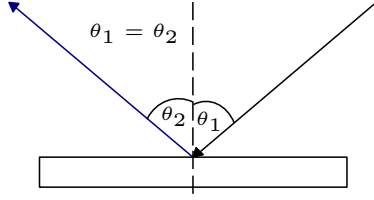
$$\rho = \frac{\phi_r}{\phi_i}; \rho(\lambda) = \frac{\phi_r(\lambda)}{\phi_i(\lambda)}, \quad (3.7)$$

zde  $\phi_r$ ,  $\phi_r(\lambda)$  odpovídá odraženému zářivému toku, odraženému zářivému toku pro danou vlnovou délku a  $\phi_i$ ,  $\phi_i(\lambda)$  označuje dopadající zářivý tok, dopadající zářivý tok při dané vlnové délce.

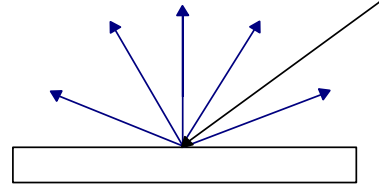
Pro kvalitativní reflexní měření se používá podobný postup, jako pro to transmisní. Opět se využívá standardní látky, která by měla mít reflektanci co nejbližší hodnotě 1. Pro zjištění reflektance vzorku se musí naměřit intenzity odraženého záření od vzorku a od standardu, a také intenzita pozadí. Intenzitu pozadí je třeba odečíst od intenzit odraženého záření od vzorku a od standardu. Reflektance vzorku  $R_{\text{vzorek}}$  lze vypočítat podle následujícího vztahu:

$$R_{\text{vzorek}}(\lambda) = R_{\text{standard}}(\lambda) \cdot \frac{S_{\text{vzorek}}(\lambda) - S_{\text{dark}}(\lambda)}{S_{\text{standard}}(\lambda) - S_{\text{dark}}(\lambda)}, \quad (3.8)$$

kde  $R_{\text{standard}}(\lambda)$  odpovídá reflektanci standardu,  $S_{\text{vzorek}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě odraženého záření od vzorku,  $S_{\text{standard}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě odraženého záření od standardu,  $S_{\text{dark}}(\lambda)$  odpovídá intenzitě pozadí.



Obrázek 3.1: Spekulární odraz



Obrázek 3.2: Difúzní odraz

### 3.4 Difúzní odraz

Při difúzním odrazu (reflexi) dochází k odrazu záření do mnoha různých směrů. Toto se děje například při odrazu na práškových vzorcích, kdy jsou částice vzorku neuspořádané, orientovány chaoticky a mají rozdílné velikosti. Právě rozptyl na těchto částicích vede k difúznímu odrazu. Při odrazu záření od práškových vzorků hraje důležitou roli průměr  $d$  částic prášku. V případě, že je vlnová délka použitého záření  $\lambda$  menší než průměr částic, dochází k částečnému odrazu záření od jednotlivých částic do různých úhlů. Když světlo projde do vzorku dochází zde k mnoha odrazům, difrakcím a refrakcím a následně dojde zpátky k povrchu. Pokud bude vlnová délka  $\lambda$  větší než průměr  $d$  částic je hlavním mechanismem rozptyl [8, 9].

### 3.5 Kubelka-Munk teorie

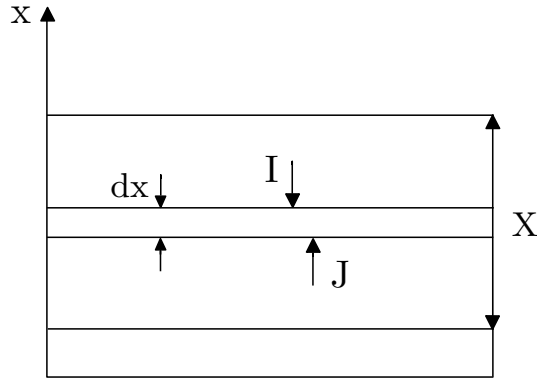
Jak již bylo zmíněno na práškových vzorcích dochází k difúznímu odrazu, který lze popsat pomocí difúzní reflektance. Problematikou difúzního odrazu se zabývá Kubelka-Munk teorie [8, 10]. Tato teorie umožňuje počítat reflektanci povrchů, které jsou schopny záření, jak absorbovat, tak rozptýlit. Záření je zde představováno spíše jako tok než jako vlna. Tok záření procházející myšlenou vrstvou  $dx$  je rozdělen na horní tok  $I(x)$  a dolní tok  $J(x)$  (Obrázek 3.3).

Máme tedy skalární rovnici transportu s azimutální symetrií a planární geometrií:

$$u \frac{\partial \Phi(x, u)}{\partial x} = -(k + s)\Phi(x, u) + \frac{s}{2} \int_{-1}^1 \Phi(x, u') du', \quad (3.9)$$

kde  $u = \cos(\theta)$ ,  $s$  je značení pro koeficient rozptylu a  $k$  je absorpční koeficient. Definujeme distributivní funkci  $\Phi(x, u)$ , kde  $I(x)$  je horní tok a  $J(x)$  je intenzita dolního toku:

$$\Phi(x, u) = \Theta(-u)I(x) + \Theta(u)J(x) \quad (3.10)$$



Obrázek 3.3: Toky  $I(x)$  a  $J(x)$  uvnitř vzorku

Dosazením této funkce (3.10) do rovnice (3.9), získáme po úpravách dvě rovnice, které charakterizují změnu v  $I(x)$  a  $J(x)$  [11, 12]:

$$\frac{-dI(x)}{dx} = -(k + s)I(x) + s(J(x)) \quad (3.11)$$

$$\frac{dJ(x)}{dx} = -(k + s)J(x) + s(I(x)) \quad (3.12)$$

V rovnicích pro toky  $I(x)$  a  $J(x)$  se nachází absorpční koeficient se záporným znaménkem a koeficient rozptylu se znaménkem kladným, dochází tedy ke snižování toků  $I(x)$  a  $J(x)$  vlivem absorpce a jejich zvyšování pomocí rozptylu. Po úpravě můžeme rovnice zapsat ve tvaru:

$$-\frac{1}{s} \frac{dI(x)}{dx} = -\frac{(k + s)}{s} I(x) + (J(x)) \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{s} \frac{dJ(x)}{dx} = -\frac{(k + s)}{s} J(x) + (I(x)), \quad (3.14)$$

Označíme si vzniklý výraz:

$$a = \frac{(k + s)}{s}$$

Kombinací a úpravou rovnic (3.13) a (3.14) získáme rovnici pro oba toky  $I(x)$  a  $J(x)$ :

$$\frac{1}{s} \frac{dr(x)}{dx} = r(x)^2 - 2(2a - 1)r(x) + 1, \quad (3.15)$$

kde:

$$r(x) = \frac{J(x)}{I(x)}$$

Poměr  $r(x)$ , tedy poměr toku  $J(x)$  k toku  $I(x)$  je konstantní, pokud jej sledujeme vně materiálu. Zároveň bude mít konstantní hodnotu, ať už jej budeme sledovat z

jakéhokoliv místa mimo materiál. Poté pokud vyřešíme rovnici (3.15) pro proměnnou  $a$  získáme rovnici pro absorpci:

$$a = \frac{(1 + R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.16)$$

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.17)$$

$R_\infty$  je absolutní difuzní reflektance, která je dána vztahem:

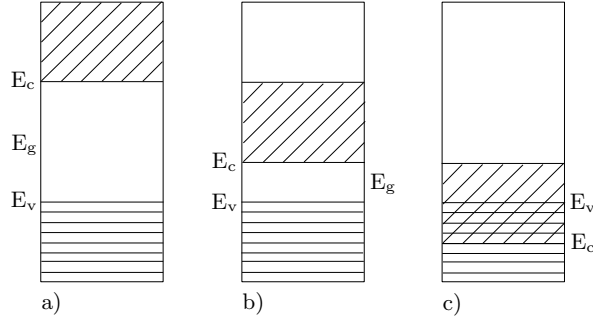
$$R_\infty = r(\infty) = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left( 2 + \frac{k}{s} \right)} \quad (3.18)$$

Tato veličina hraje důležitou roli při stanovení energie zakázaného pásu  $E_g$  z optických měření na práškových vzorcích.

## 3.6 Energie zakázaného pásu

V pevných látkách nemohou elektrony nabývat libovolných hodnot energie, ale jsou vázány na energetické pásy. Elektrony postupně zaplňují tyto pásy. Nejdříve se zaplní pás s nejnižší energií, poté jsou zaplňovány ty s čím dál vyšší energií, až dokud nedojdou elektrony. Poté nazýváme poslední zaplněný pás jako valenční pás a pás, který se vyskytuje nad ním, jako vodivostní pás. Mezi těmito pásy se nachází oblast zakázaných energií neboli zakázaný pás. Podle energie (šířky) zakázaného pásu lze také rozdělit látky na vodiče, polovodiče a izolanty. Ve vodičích se pás valenční a vodivostní překrývají, takže energie zakázaného pásu je nulová. Na rozdíl v izolantech je energie zakázaného pásu natolik velká, že elektron nemá dostatek energie na to, aby za běžných podmínek byl schopen tuto oblast překonat. V případě polovodičů je energie zakázaného pásu taková, že elektron, který se nachází ve valenčním pásu, je schopen získat dostatek energie, aby přešel do pásu vodivostního [3, 13].





Obrázek 3.4: Pásová struktura: a) izolant, b) polovodič, c) vodič

Z hlediska makroskopických parametrů jsou optické vlastnosti látek popsány komplexní relativní permitivitou  $\epsilon_r$ . Zavedeme vztah mezi komplexním indexem lomu  $N$  a komplexní relativní permitivitou  $\epsilon_r$ :

$$\epsilon = N^2, \quad (3.19)$$

přičemž komplexní index lomu je dán vztahem:

$$N = n + i\kappa, \quad (3.20)$$

kde  $n$  je reálná část indexu lomu a  $\kappa$  je imaginární část indexu lomu. Při průchodu záření prostředím dochází k zeslabení záření vlivem absorpce. Tato ztráta je vyjádřena pomocí imaginární části indexu lomu  $\kappa$  [14]:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (3.21)$$

kde  $\alpha$  je absorpční koeficient,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $\lambda$  je vlnová délka záření. Za pomoci rovnice (3.22) pak lze dát do souvislosti imaginární část permitivity  $\epsilon_i$  s absorpčním koeficientem  $\alpha$ :

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \frac{\epsilon_i}{2n} \quad (3.22)$$

$$\frac{\alpha}{\hbar\omega} = C \frac{\epsilon_i}{n} \quad (3.23)$$

zde je  $C$  konstanta a  $\hbar\omega$  je energie fotonu. Na mikroskopické úrovni lze vyjádřit imaginární část permitivity  $\epsilon_i$  za pomoci sdružené hustoty stavů  $D_j$  a přechodové matice  $P_{cv}$ .

$$P_{cv} = \left\langle \psi_c \left| -e\vec{E} \cdot \vec{r} \right| \psi_v \right\rangle \quad (3.24)$$

$$D_j = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k(E_c - E_v)|} \quad (3.25)$$

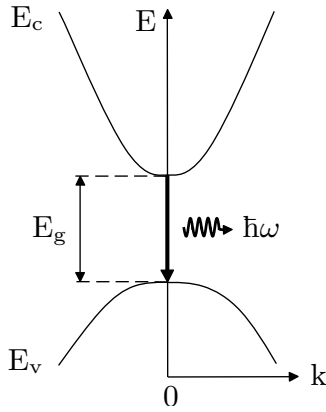
$$\epsilon_i = C \frac{1}{\omega^2} |P_{cv}| D_j \quad (3.26)$$

Výraz pro imaginární část permitivity vyjádřený pomocí energie zakázaného pásu získáme výpočtem sdružené hustoty stavů [15].

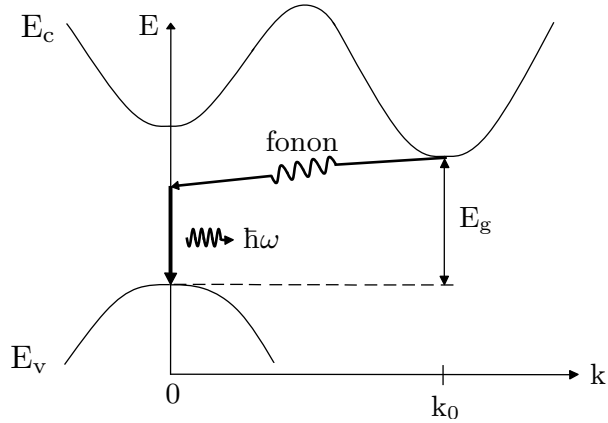
$$\epsilon_i = C_2 \frac{1}{(\omega\hbar)^2} (\omega\hbar - E_g)^n \quad (3.27)$$

$$\alpha\omega\hbar = C(\omega\hbar - E_g)^n, \quad (3.28)$$

kde  $E_g$  je energie zakázaného pásu,  $\hbar\omega$  je energie fotonu,  $C$  je konstanta a  $n$  je exponent závislý na typu přechodu. Tento exponent  $n$  hraje pak důležitou roli v optických měřeních energie zakázaného pásu  $E_g$ .



Obrázek 3.5: Přímý přechod



Obrázek 3.6: Nepřímý přechod

Exponent  $n$  je závislý na přechodu, kterým elektron přejde z valenčního pásu ( $E_v$ ) do pásu vodivostního ( $E_c$ ). Přechody v zakázaném pásu jsou buď přímé nebo nepřímé [13, 16] a lze je ještě rozdělit na zakázané a dovolené. O tom, zda se jedná o přechod přímý nebo nepřímý rozhoduje vzájemná poloha valenčního a vodivostního pásu. V případě přímého přechodu se nachází maximum valenčního pásu a minimum vodivostního na stejném vlnovém vektoru  $k$ . V případě nepřímého přechodu je tomu naopak, a minimum vodivostního pásu a maximum valenčního jsou vůči sobě posunuty, tedy neleží na stejném vlnovém vektoru  $k$ . V takovém případě je třeba pro zachování hybnosti

alespoň jednoho fononu. Zda je přechod dovolený nebo zakázaný lze zjistit z matice charakterizující přechod. Pokud má matice nenulovou hodnotu, jedná se o přechod dovolený a pokud je rovna nule, je přechod zakázaný. Každému typu přechodu je pak přiřazena hodnota exponentu  $n$  (Tabulka 3.1) [17].

Tabulka 3.1: Hodnoty exponentu  $n$  pro jednotlivé přechody

<i>Typ přechodu</i>	<i><math>n</math></i>
Přímý dovolený	$\frac{1}{2}$
Přímý nedovolený	$\frac{3}{2}$
Nepřímý dovolený	2
Nepřímý nedovolený	3

## Kapitola 4

### Použité experimentální vybavení

Samotné měření reflektance bylo provedeno na UV-VIS Spectrophotometer UV-2600, SHIMADZU, který byl opatřen integrační koulí ISR-2600Plus. Rozložení velikosti částic byly měřeny na přístroji Malvern Zetasizer NanoZS - typ ZEN3600. Informace a specifikace k přístrojům byla převzata z manuálů.

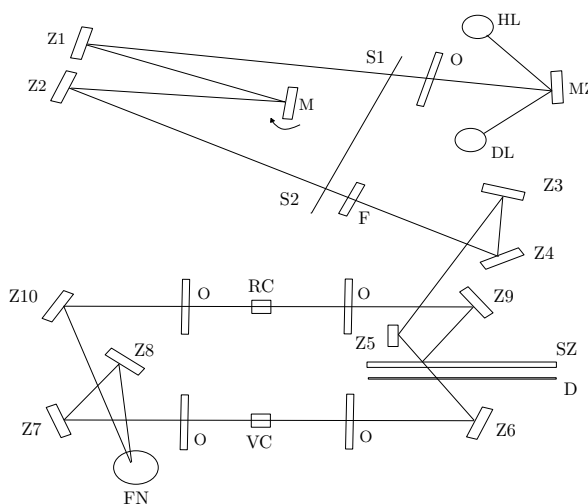


Obrázek 4.1: UV-VIS Spectrophotometer UV-2600 s integrační koulí ISR-2600Plus

#### 4.1 UV-VIS Spectrophotometer UV-2600

Optická spektroskopie je oblast, která se zabývá interakcemi mezi zářením a látkou v závislosti na vlnové délce záření. Spektrofotometr je pak zařízení, které dokáže naměřit tuto interakci. Lze pomocí něj dělat jak kvantitativní tak kvalitativní analýzu. UV-VIS Spectrophotometer UV-2600 je vybaven monochromátorem, který poskytuje

nízký šum, při širokém rozmezí vlnových délek. Samotný spektrofotometr dokáže měřit v rozmezí vlnových délek 185 nm až 900 nm, po přidání integrační koule ISR-2600Plus, může přístroj měřit až do vlnové délky 1400 nm. Na obrázku 4.2 je znázorněn optický systém spektrofotometru. Přístroj má dva zdroje záření: halogenovou lampu (HL) a deuteriovou lampu (DL). Světlo z těchto dvou zdrojů se volí za pomoci zrcadla (MZ), které rotuje. Křemenné okénko (O) odděluje optický systém od vnějšího vzduchu a zabraňuje prachu a ostatnímu znečištění vstoupit do optického systému. Poté světlo vstupuje do monochromátoru, ten se skládá ze vstupní štěrby (S1), zrcadel (Z1, Z2), mřížky (M) a výstupní štěrby (S2). Šířka štěrby lze nastavit na osm různých hodnot 0.1nm, 0.2 nm, 0.5 nm, 1 nm, 2nm, 5nm. U šířky štěrbin je třeba najít vhodnou šířku, když bude štěrbina příliš široká, tak dojde ke zkreslení a když příliš úzká, tak nebude intenzita prošlého světla dostatečná. Výrobce pro obvyklá měření doporučuje šířku 2 nm. Monochromátor je typu Czerny-Turner, který snižuje chromatické aberace. Jako difrakční mřížky se používá Shimadzu holografická mřížka, která má 1300 čar/mm a tak zajišťuje vysoké rozlišení. Následně světlo projde filtrem (F) a odráží se od zrcadel (Z3, Z4, Z5) a rozdělí se na dva paprsky na děliči paprsků (D). Oba paprsky se odrazí od dalších zrcadel, jeden paprsek projde referenční celou (RC) a druhý celou pro vzorek (VC) nakonec oba dopadnou do detektoru, kterým je fotonásobič (FN).



Obrázek 4.2: Optický systém UV-VIS Spectrophotometer UV-2600

Jako řídicí systém slouží zabudovaný mikropočítač (CPU), ten ovládá zdroje světla, zrcadlo pro změnu zdroje světla, posuv vlnových délek, šířku štěrbin, přepínání filtrů a další. Když na detektor (fotonásobič) dopadnou oba paprsky, signál je pak poslán do

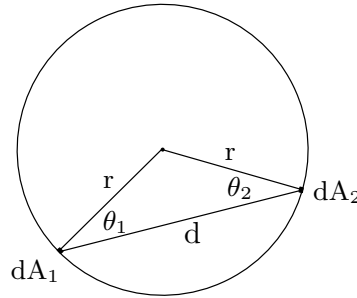
předzesilovač, kde je signál konvertován na napětí. Poté je poslán do A/D převodníku a nakonec do CPU, který data odešle do počítače uživatele.

## 4.2 Integrační koule

Integrační koule [18, 19] je zařízení, které se využívá při měření toku optického záření. Jednotně shromažďuje veškeré záření, které se odrazí od měřeného vzorku. Úkolem integrační koule je prostorově integrovat zářivý tok a poskytovat prostorově homogenní záření. Jedná se o dutou kouli, jejíž vnitřní stěny jsou potaženy materiálem jehož reflektance je velmi blízká 1. Mezi tyto materiály patří například polytetrafluoroethylen (PTFE) a síran barnatý ( $\text{BaSO}_4$ ). Integrační koule má mnohá využití: měření reflektance a transmitance, homogenní zdroj difúzního záření, jednotný detekční systém, měření depolarizace a dalších veličin.

### 4.2.1 Přenos záření v integrační kouli

K popisu chování integrační koule se využije obrázek 4.3. Předpokládá se výměna záření mezi dvěma diferenciálními prvky  $dA_1$ ,  $dA_2$  difúzních povrchů,  $d$  je poté vzdálenost těchto prvků a  $r$  je poloměr integrační koule [18].



Obrázek 4.3: Geometrie integrační koule

Podíl energie, která odchází od prvku  $dA_1$  a dopadá na prvek  $dA_2$  je pojmenován jako faktor výměny  $dF_{1 \rightarrow 2}$ :

$$dF_{1 \rightarrow 2} = \frac{\cos \theta_1 \cos \theta_2}{\pi d^2} dA_2, \quad (4.1)$$

Vzdálenost  $d$  dvou diferenciálních oblastí  $dA_1$  a  $dA_2$  lze pomocí obrázku vyjádřit jako:

$$d = 2r \cos \theta_1 = 2r \cos \theta_2, \quad (4.2)$$

když se pak výraz pro vzdálenost (4.2) dosadí do rovnice (4.1) dostaneme upravený vztah pro  $dF_{1 \rightarrow 2}$ :

$$dF_{1 \rightarrow 2} = \frac{dA_2}{4\pi r^2} \quad (4.3)$$

Je zřejmé, že výraz již není závislý na úhlu ani na vzdálenosti prvků, z toho vyplývá, že nezáleží na tom, z kterého bodu stěny koule záření bude vycházet, na oblast  $dA_2$  dopadne vždy stejný podíl záření.

Pokud bude docházet k výměně energie mezi oblastí  $dA_1$ , která bude nekonečně malá a oblastí  $dA_2$ , která bude mít konečnou velikost pak:

$$dF_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{A_2} dA_2 = \frac{A_2}{4\pi r^2}, \quad (4.4)$$

protože rovnice nezávisí na ploše  $dA_1$  lze napsat:

$$dF_{1 \rightarrow 2} = \frac{A_2}{4\pi r^2} = \frac{A_2}{A_s}, \quad (4.5)$$

kde  $A_s$  je plocha celé koule.

## 4.2.2 Rovnice pro zářivost

Integrační koule má v sobě vždy několik otvorů pro průchod záření. Vstupním otvorem záření prochází a dopadá na měřený difúzní povrch (vzorek), kde dochází k difúznímu odrazu, záření se tedy rozptýlí mnoha směry a následně se odráží od stěn koule, až dorazí k vstupnímu otvoru s detektorem. Záření vycházející z povrchu se nejlépe popisuje veličinou, která se nazývá zářivost [18]. Zářivost  $L$  je definována jako podíl zářivého toku  $d\Phi_e$  a velikosti prostorového úhlu  $d\Omega$ , do kterého je tok vyzařován:

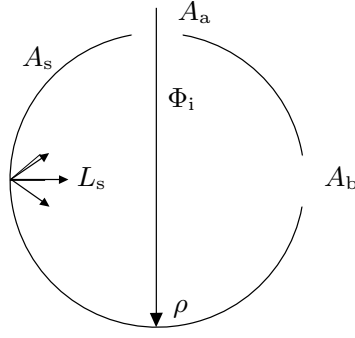
$$L = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \quad (4.6)$$

Zářivost difúzního povrchu pro vstupní zářivý tok  $\Phi_i$  je daná vztahem:

$$L = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A}, \quad (4.7)$$

kde  $\rho$  je reflektance,  $A$  je plocha, která byla ozářena a  $\pi$  je celkový úhel od povrchu.

Pro vytvoření rovnice záření integrační koule musíme počítat s mnohonásobnými odrazy od povrchu a také ztrátami způsobenými otvory pro vstupní záření  $A_a$  a vycházející záření  $A_b$ .



Obrázek 4.4: Integrační koule

Velikost toku dopadajícího na povrch celé integrační koule lze vyjádřit:

$$\Phi_i \rho \left( \frac{A_s - A_a - A_b}{A_s} \right),$$

zde pak výraz v závorce označuje množství záření v kouli, které neuniklo skrz otvory v ní. Tento výraz lze nahradit výrazem  $(1 - f)$  kde  $f$  je zlomek, který charakterizuje otvor:

$$\Phi_i \rho (1 - f)$$

$$f = \frac{A_a + A_b}{A_s}$$

V případě, že máme více než 2 otvory, počítá se  $f$  jako součet ploch všech otvorů. Nyní se musí započítat vícenásobný odraz. Výraz pro dva následující odrazy poté vypadá následovně:

$$\Phi_i \rho^2 (1 - f)^2$$

Obdobně je možno odvodit výraz pro  $n$  reflexí, který se upraví do podoby:

$$\frac{\Phi_i \rho (1 - f)}{1 - \rho (1 - f)} \quad (4.8)$$

Nyní lze zapsat zářivost povrchu integrační koule:

$$L_s = \frac{\Phi_i}{\pi A_s (1 - f)} \cdot \frac{\rho (1 - f)}{1 - \rho (1 - f)} \quad (4.9)$$

$$L_s = \frac{\Phi_i}{\pi A_s} \cdot \frac{\rho}{1 - \rho (1 - f)} \quad (4.10)$$

Tato rovnice se používá pro zjištění předpokládané zářivosti integrační koule pro daný vstupní paprsek záření. Platí, že se zvyšujícím se poloměrem integrační koule se zářivost

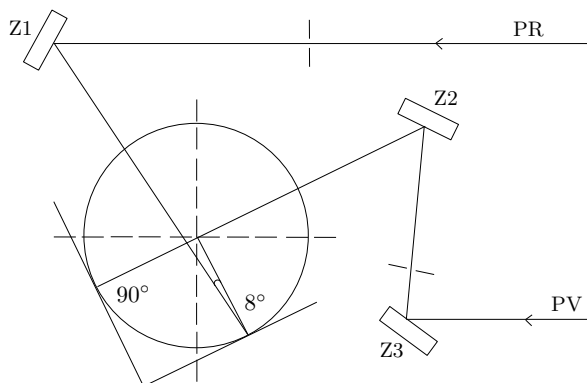


zmenšuje. Rovnice lze rozdělit na dvě části, přičemž první část je rovna rovnici (4.7) a druhá část je označena jako násobič  $M$  koule. Jedná se o bezrozměrné číslo, které udává nárůst zářivosti vlivem mnohonásobných odrazů a většinou nabývá hodnot od 10 do 30:

$$M = \frac{\rho}{1 - \rho(1 - f)} \quad (4.11)$$

### 4.2.3 Integrační koule ISR-2600Plus

Pro měření byla použita integrační koule firmy SHIMADZU: ISR-2600Plus. Integrační koule má vnitřní průměr 60 mm a je opatřena dvěma detektory: fotonásobičem pro UV-VIS oblast a InGaAs detektorem pro NIR oblast. Rozsah měřitelných vlnových délek je 220 nm až 1400 nm. Pro měření reflektance je možné změnit velikost vstupního paprsku záření (nejmenší možná velikost paprsku je 2 x 3 mm). Pro měření transmittance se používají paprsky velikosti 3 x 3 mm. Na obrázku 4.5 je znázorněno schema integrační koule s paprsky, které do ní vstupují: Z1, Z2 a Z3 jsou zrcadla, PR je referenční paprsek a PV je měřící paprsek. Když paprsek dopadá na celou kouli, je jeho průřez je 1.5 mm široký a 12 mm vysoký (v případě šířky výstupní štěrbinu monochromátoru 2 nm).



Obrázek 4.5: Paprsky procházející integrační koulí

## 4.3 Malvern Zetasizer NanoZS

Malvern Zetasizer NanoZS je přístroj, který umožňuje měřit vlastnosti částic nebo molekul rozptýlených v kapalině. Tímto přístrojem lze měřit tři rozdílné charakteristiky

těchto částic či molekul: velikosti částic a jejich rozdělení, zeta potenciál a molekulární hmotnost. Malvern Zetasizer NanoZS dokáže měřit velikost částic v rozsahu 0.6 nm až 6  $\mu$ m. Přístroj je vybaven dvěma lasery: 633 nm červený laser a 532 nm zelený laser.

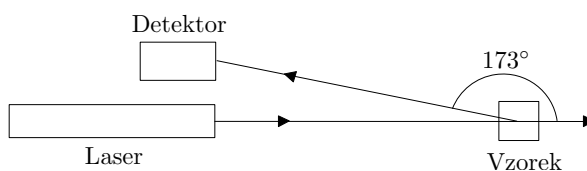
Měření velikosti částic je založeno dynamického rozptylu světla (DLS - Dynamic Light Scattering). DLS využívá k měření Brownův pohyb, jedná se o náhodný pohyb částic rozptýlených v kapalině, který je způsobený srážkami mezi částicemi a molekulami kapaliny. Rychlost pohybu částic závisí na jejich velikosti, velké částice se pohybují pomalu naopak malé částice rychle. Rychlost částic je navíc ovlivněna také viskozitou kapaliny, ve které jsou částice rozptýleny. Vzhledem k tomu, že viskozita je závislá na teplotě, je důležité pro měření zachovávat konstantní teplotu. Vztah mezi rychlostí částic a jejich velikostí je dána Stokesovou-Einsteinovou rovnicí [20]:

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (4.12)$$

kde  $d$  je průměr částic,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je teplota,  $\eta$  je viskozita kapaliny a  $D$  je pohybový difúzní koeficient. Získaný průměr se nazývá hydrodynamickým průměrem a odpovídá průměru koule, která má stejný pohybový difúzní koeficient jako částice. Tento koeficient ovšem nezávisí pouze na velikosti, ale také na struktuře povrchu, koncentraci a typu iontů v kapalině. Částice jsou ozařovány laserem a dochází na nich k rozptylu světla. Detektor je tedy ozařován rozptýleným světlem a budou na něm vznikat světlé a tmavé oblasti, jejichž intenzita bude růst a klesat vlivem pohybu částic. Přístroj měří toto kolísání intenzity, které poté využije k výpočtu velikosti částic. Malé částice se pohybují rychleji, takže i kolísání intenzity bude rychlejší, pro velké částice pak platí opak. Přístroj obsahuje digitální korelátor, který dokáže porovnat dva signály v různých časech a určit jako se od sebe liší. Časové rozmezí těchto dvou signálů jsou velmi malé (mezi nano až mikrosekundami). Při působení Brownova pohybu tyto dva signály nebudou mezi sebou korelovány.

Malvern Zetasizer NanoZS se skládá s následujících částí, zdroj záření - laser, tlumící člen (atenuátor), měřící cela, detektor a korelátor. Světlo z laseru dopadá na vzorek v měřící cele. Část světla vzorkem projde a část se na částicích rozptýlí. Detektor poté měří intenzitu rozptýleného záření. V tomto typu přístroje je detektor umístěn v 173° (Obrázek 4.6). Při tomto úhlu dochází k měření zpětně rozptýleného záření. To umožňuje měření více koncentrovaných vzorků, protože dopadající záření nemusí projít

přes celý vzorek. Toto uspořádání také snižuje vliv mnohonásobného rozptylu, navíc lze potlačit vliv nečistot, kterými je případně látka, ve které jsou částice rozptýleny kontaminována. Částice nečistot jako například prach jsou větší než měřené částice a světlo, které se od nich rozptýlí projde skrz vzorek, takže jej detektor nezaznamená. V případě, že na detektor dopadá příliš mnoho záření, může dojít k saturaci detektoru. Proto záření, předtím než dopadne na vzorek projde útlumovým členem (atenuátorem), který snižuje intenzitu záření vycházejícího z laseru. Atenuátor se nastavuje podle měřeného vzorku. Pokud vzorek obsahuje malé částice, nebo nižší koncentraci částic, musí být dopadající intenzita záření větší. Naopak pokud vzorek obsahuje větší částice nebo větší koncentraci částic, rozptýlí větší množství světla, a intenzita záření z laseru musí být snížena. Signály z detektoru jdou do korelátoru a následně do počítače, kde jsou zpracovány vyhodnocovacím softwarem.



Obrázek 4.6: Umístění detektoru

# Kapitola 5

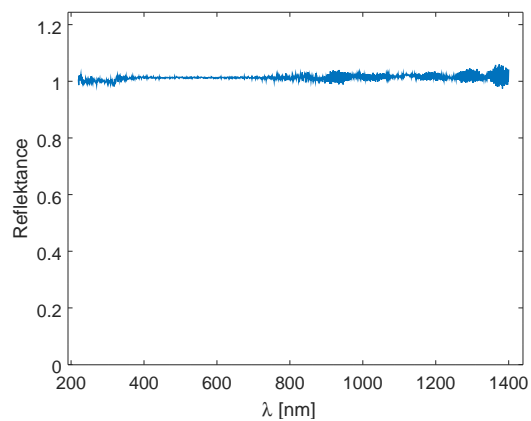
## Určení energie zakázaného pásu

Praktická část práce se zaměřuje na metodiku stanovení energie zakázaného pásu pro vzorky polovodičových nanočástic: oxidu zinečnatého ( $\text{ZnO}$ ), oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ), grafitického nitridu uhlíku ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) a oxidu wolframového ( $\text{WO}_3$ ). Práškové vzorky těchto nanočástic byly umístěny do speciální kyvety. Pro měření se používají černé kyvety, aby kleslo množství rozptýleného světla.

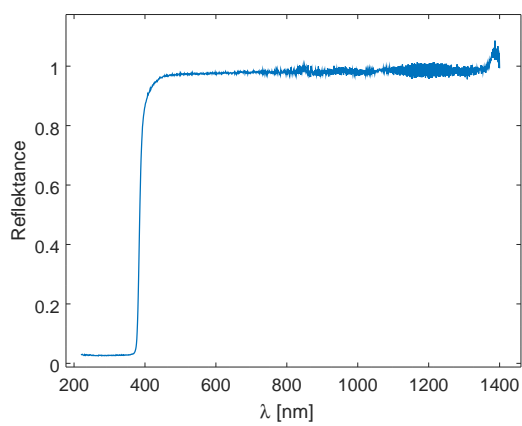


Obrázek 5.1: Měřicí kyveta

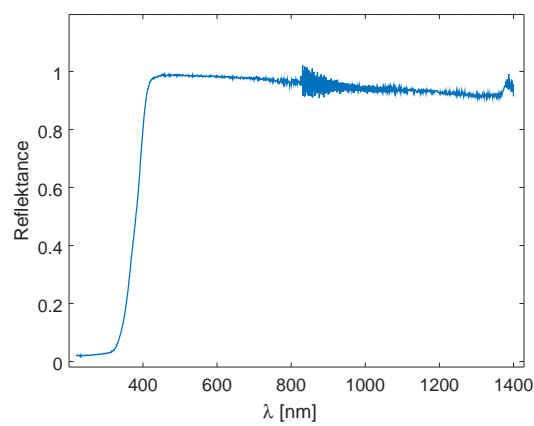
Pro měření reflektance byla použita integrační koule. Nejdřív bylo změřeno spektrum reflektance standardu. V tomto případě byl jako standardní látka použit síran barnatý ( $\text{BaSO}_4$ ), jehož spektrum je uvedeno níže viz. obrázek 5.2. Měření jednotlivých vzorků polovodičových nanočástic pak bylo relativní, reflektance částic se měřila oproti zmíněné standardní látce  $\text{BaSO}_4$ . Vzorek standardní látky i všechny vzorky nanočástic byly nejdřív naměřeny v rozsahu vlnových délek od 220 nm do 1400 nm s krokem 1 nm. Z toho vzorky  $\text{TiO}_2$  a  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  byly v tomto rozsahu a s tímto krokem měřeny dvakrát.



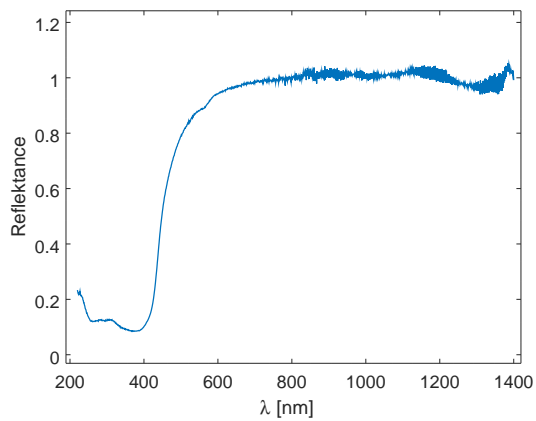
(a) standard  $\text{BaSO}_4$



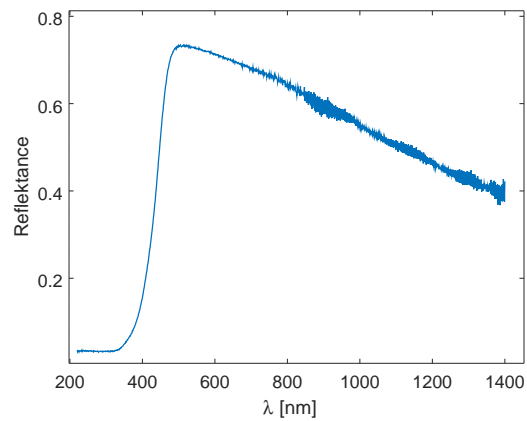
(b)  $\text{ZnO}$



(c)  $\text{TiO}_2$



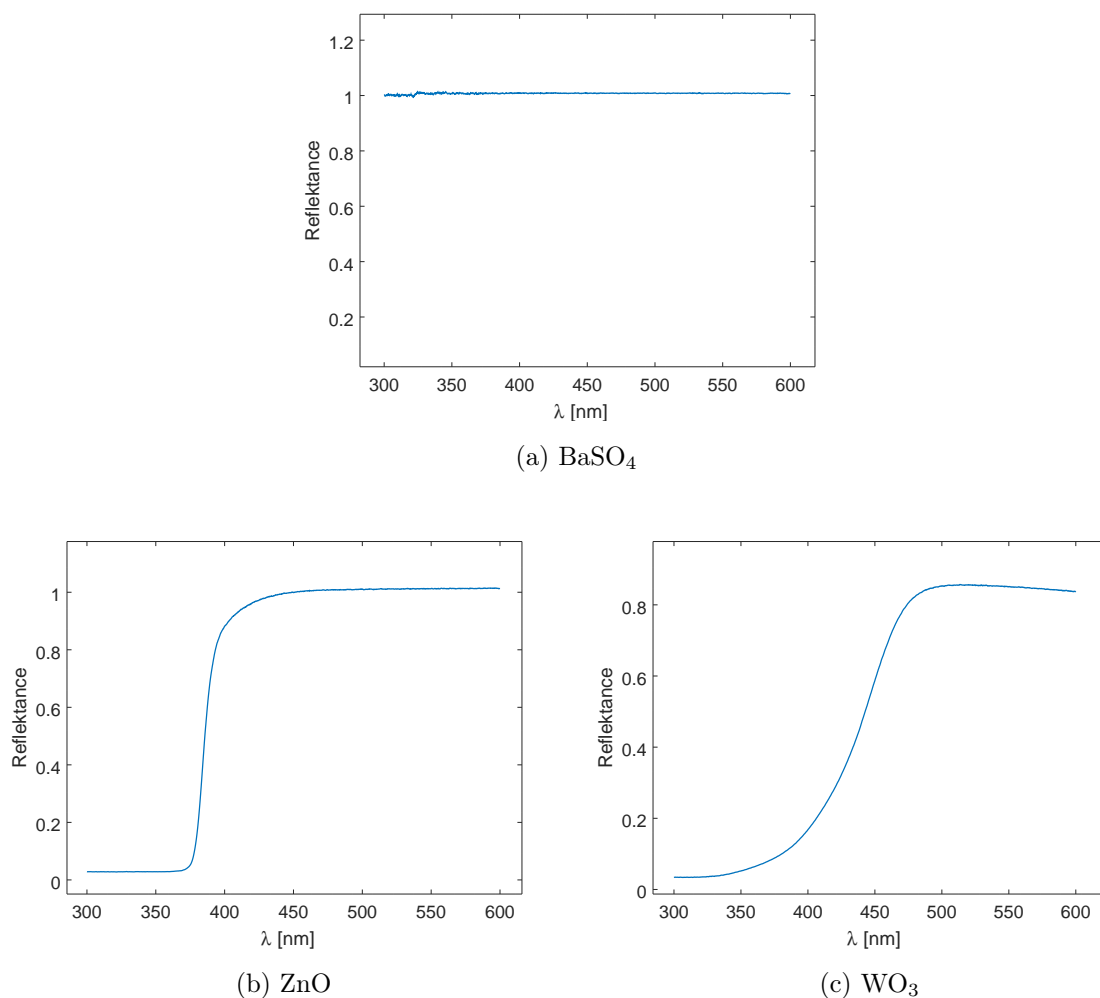
(d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$



(e)  $\text{WO}_3$

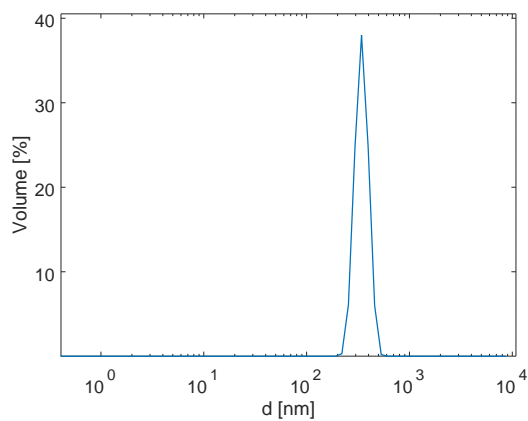
Obrázek 5.2: Naměřená spektra reflektance s krokem 1 nm

Vzorky nanočástic  $\text{ZnO}$  a  $\text{WO}_3$ , byly poté ještě proměřeny podrobněji s krokem 0.1 nm, v oblasti výskytu absorpční hrany, tedy v rozmezí vlnových délek 300 až 600 nm.

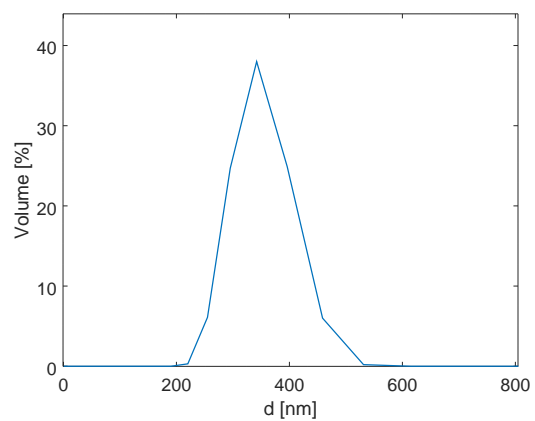


Obrázek 5.3: Naměřená spektra reflektance s krokem 0.1 nm

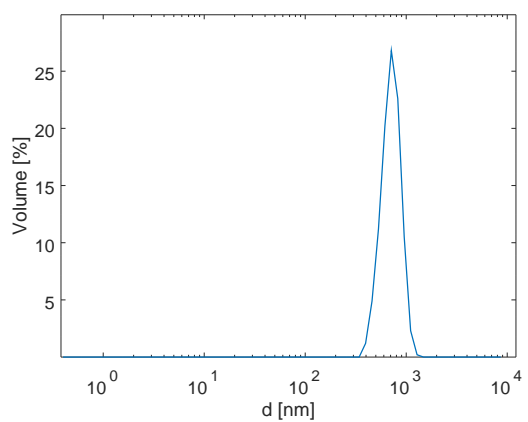
Dále byla také proměřena rozdělení velikosti částic jednotlivých vzorků, za pomoci dynamického rozptylu světla (DLS). Výsledné průměry odpovídají hydrodynamickému průměru. Reálná velikost částic odpovídá obvykle 75% – 80% hydrodynamického průměru. Níže budou uvedeny grafy rozložení velikosti částic, kde na ose  $x$  je hydrodynamický průměr a na ose  $y$  množství částic o daném průměru v %.



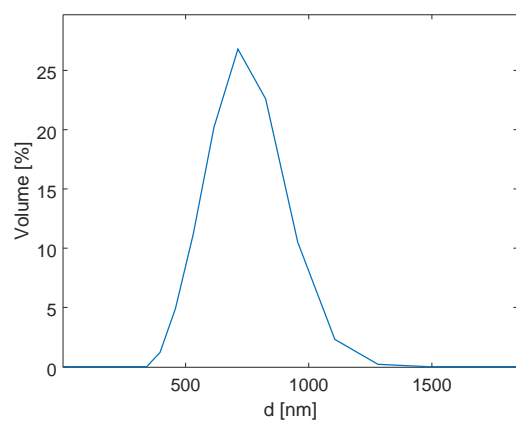
(a)  $\text{TiO}_2$



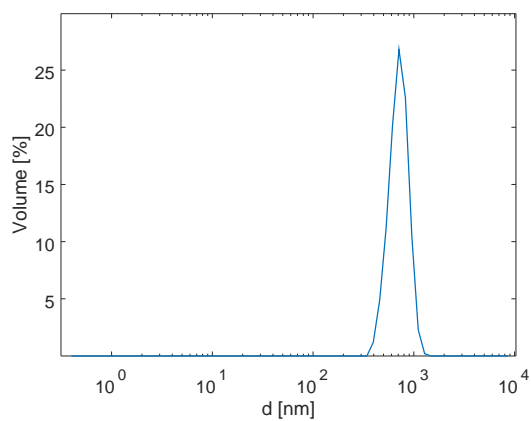
(b)  $\text{TiO}_2$



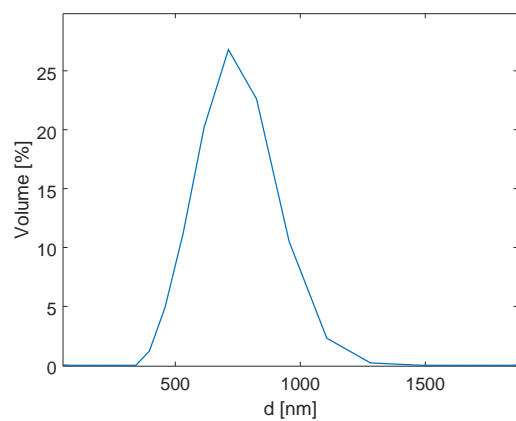
(c)  $\text{ZnO}$



(d)  $\text{ZnO}$

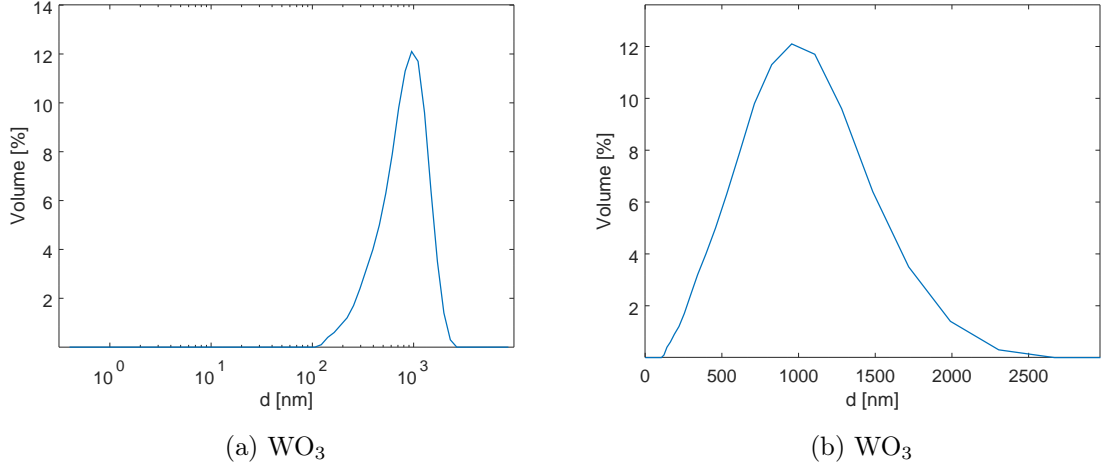


(e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$



(f)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Obrázek 5.4: Rozložení velikosti částic



Obrázek 5.5: Rozložení velikosti částic

Níže je uvedena tabulka, která pro každý měřený vzorek shrnuje rozmezí hodnot hydrodynamického průměru  $d$ , šířku píku, v polovině jeho výšky (FWHM) a průměrnou hodnotu hydrodynamického průměru částic  $d_p$ .

Vzorek	$d[\text{nm}]$	$d_p[\text{nm}]$	FWHM[ $\text{nm}$ ]
$\text{TiO}_2$	220.2 - 531.2	356.72	132.69
$\text{ZnO}$	396.1 - 1281	764.54	372.44
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	396.1 - 1281	764.54	372.44
$\text{WO}_3$	122.4 - 2305	767.09	994.98

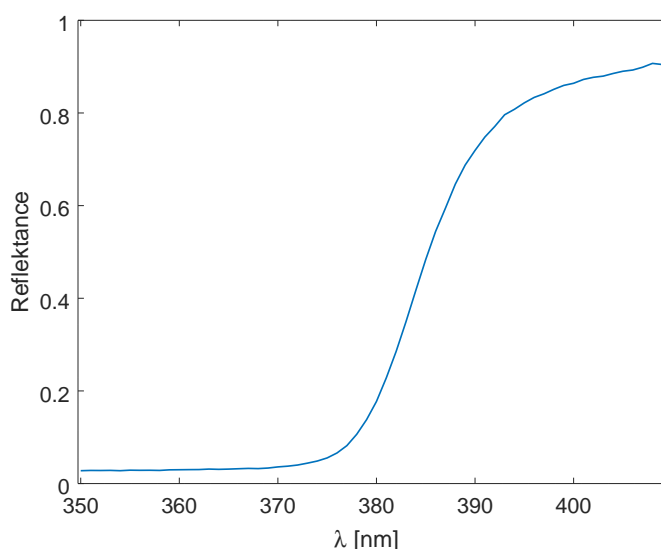
Tabulka 5.1: Hodnoty velikosti částic

V následujících podkapitolách bude vypočtena energie zakázaného pásu jednotlivých polovodičových nanočástic a také budou diskutovány rozdíly ve výsledcích v případech různého přístupu k měření a vyhodnocování.



## 5.1 Oxid zinečnatý

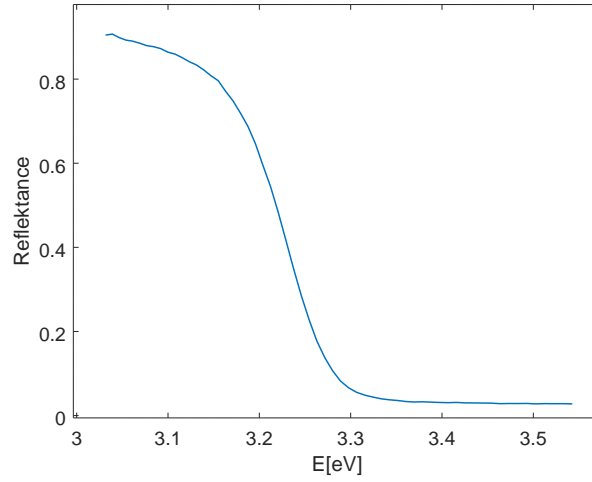
V této kapitole bude na polovodičových nanočásticích oxidu zinečnatého podrobně ukázáno, jak vyhodnotit naměřená data a určit hodnotu energie zakázaného pásu. Nanočástice oxidu zinečnatého byly vyrobeny firmou Lachema Brno. Vzorek nanočástic oxidu zinečnatého byl měřen nejdříve s krokem 1 nm a následně v oblasti absorpční hrany s krokem 0.1 nm. Nejdříve bude určena hodnota energie zakázaného pásu pro měření s krokem 1 nm. Začne se s vykreslením grafu naměřených dat reflektance v závislosti na vlnové délce. Pro určení energie zakázaného pásu je klíčovou znalostí informace o tvaru a pozici absorpční hrany. Proto se z naměřených hodnot vybere úsek dat, ve kterém se absorpční hrana nachází, a ten se bude dále zpracovávat.



Obrázek 5.6: Graf závislosti reflektance na vlnové délce pro ZnO

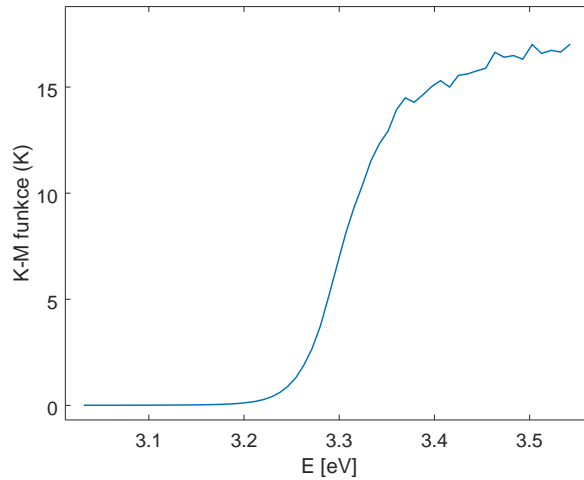
Nyní je zapotřebí přepočítat vlnovou délku záření  $\lambda$  na energii  $E$ , pomocí rychlosti světla  $c$  a Plankovy konstanty  $h$ .

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5.1)$$



Obrázek 5.7: Graf závislosti reflektance na energii pro ZnO

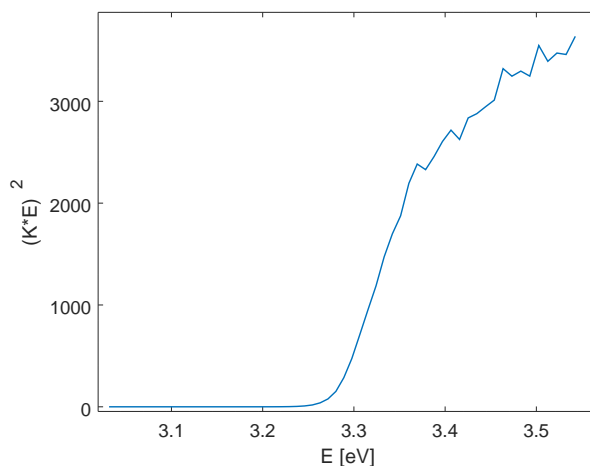
Jak už bylo zmíněno v teorii výše, na nanočásticích dochází k difuznímu odrazu. Proto se musí naměřená reflektance vzorku přepočíst pomocí Kubelka-Munk teorie. Reflektance se přepočítá za pomoci vzorce (3.17), kde za  $R_\infty$  dosadíme naměřené hodnoty reflektance.



Obrázek 5.8: Graf závislosti Kubelka-Munk funkce na energii pro ZnO

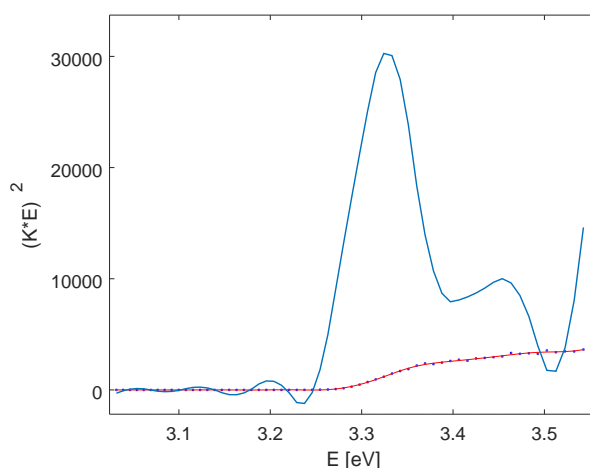
Následně je třeba sestavit tzv. Taucův graf, ze kterého se bude pak určovat energie zakázaného pásu. Ke konstrukci Taucova grafu se využije vztah (3.28). Na osu  $x$  Taucova grafu se vynesou hodnoty energie  $E$  a na osu  $y$  pak hodnoty výrazu  $(K \cdot E)^{\frac{1}{n}}$ , kde  $K$  odpovídá hodnotám Kubelka-Munk funkce (K-M) a  $n$  je koeficient závisející na typu přechodu. V oxidu zinečnatém dochází k přímému dovolenému přechodu [21],

kterému podle tabulky 3.1 odpovídá hodnota  $\frac{1}{2}$ . Z toho vyplývá, že hodnoty, které se vynesou na osu y budou umocněny na 2.

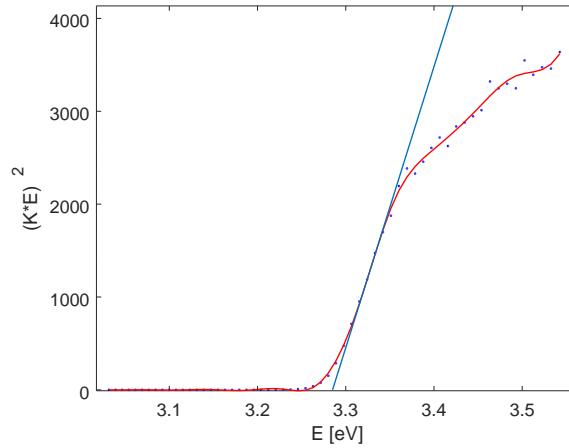


Obrázek 5.9: Taucův graf pro ZnO

K Taucově grafu je nyní třeba sestavit tečnu [22], která se bude křivky dotýkat v hodnotě energie, která odpovídá inflexnímu bodu. Body Taucova grafu se proloží splinová interpolací. K nalezení inflexního bodu je třeba sestavit první derivaci funkce, vzniklé zmíněnou interpolací. V bodě, kde bude derivace nabývat maxima se poté odečte hodnota energie, která tomuto inflexnímu bodu odpovídá. Pro tuto energii se pak sestaví tečna, k zmíněné funkci. Energie zakázaného pásu se pak nachází v místě, kde tato tečna protne osu  $x$ .



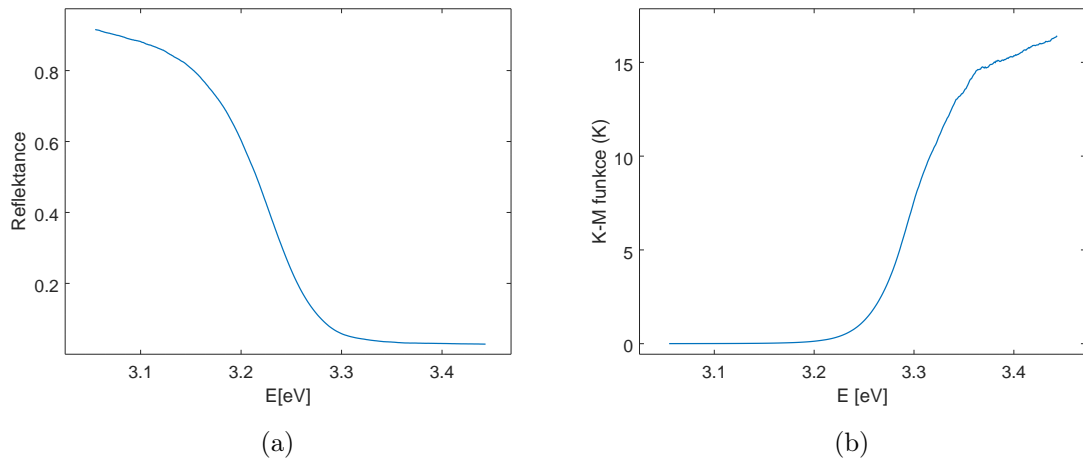
Obrázek 5.10: Funkce procházející body Taucova grafu a její první derivace pro ZnO



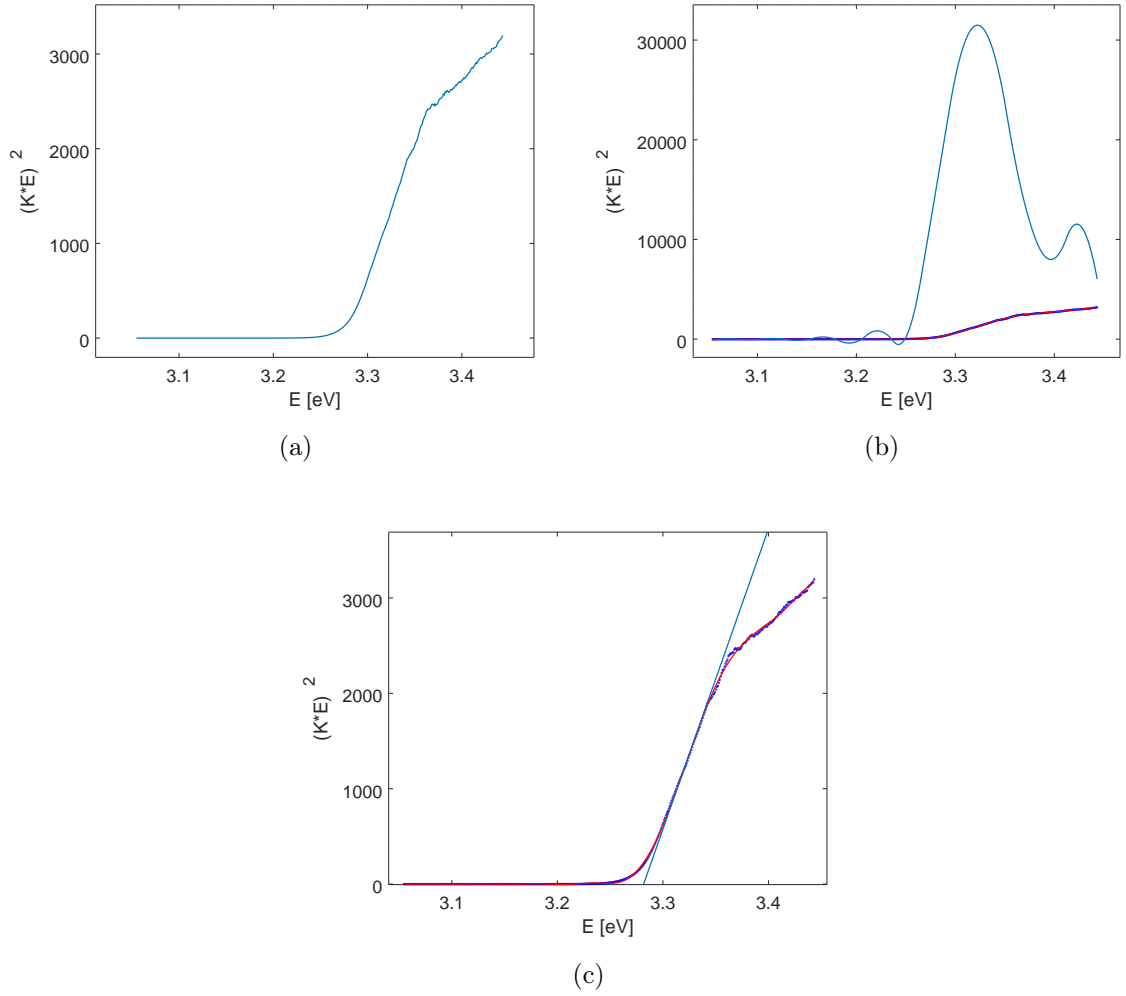
Obrázek 5.11: Taucův graf s hodnotou energie zakázaného pásu:  $E_g = 3.285 \text{ eV}$

Energie zakázaného pásu vzorku oxidu zinečnatého, který byl měřen s krokem 1 nm je rovna hodnotě  $E_g = 3.285 \text{ eV}$ , což odpovídá vlnové délce  $\lambda = 377.46 \text{ nm}$ . Vypočtená hodnota energie zakázaného pásu koresponduje s hodnotou uvedenou v literatuře [23].

Na obrázku 5.10 je vidět, že měření reflektance s krokem 1 nm poskytlo nižší počet bodů. To by mohlo mít za důsledek zkreslení interpolační funkce, prokládané body Taucova grafu, následně její derivace a také polohy maxima derivace. Proto byl vzorek ZnO proměřen znova s menším krokem 0.1 nm, aby mohl být pozorován vliv hustoty naměřených dat na výsledek. Níže bude určena energie zakázaného pásu ZnO pro data získané s menším krokem.



Obrázek 5.12: ZnO: a) Závislost reflektance na energii; b) Závislost K-M funkce na energii

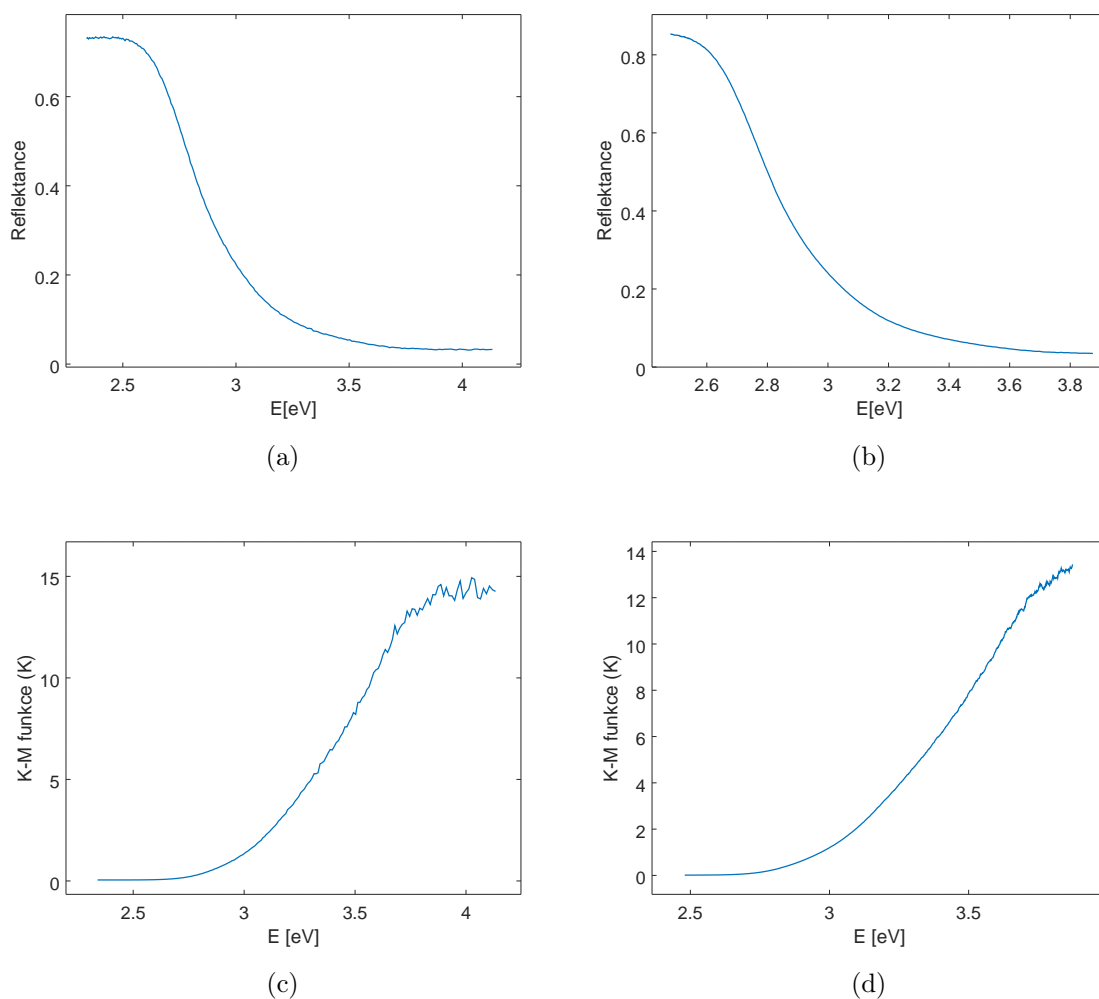


Obrázek 5.13: ZnO: a) Taucův graf; b) Jeho první derivace; c) Hodnota energie zakázaného pásu:  $E_g = 3.282$  eV

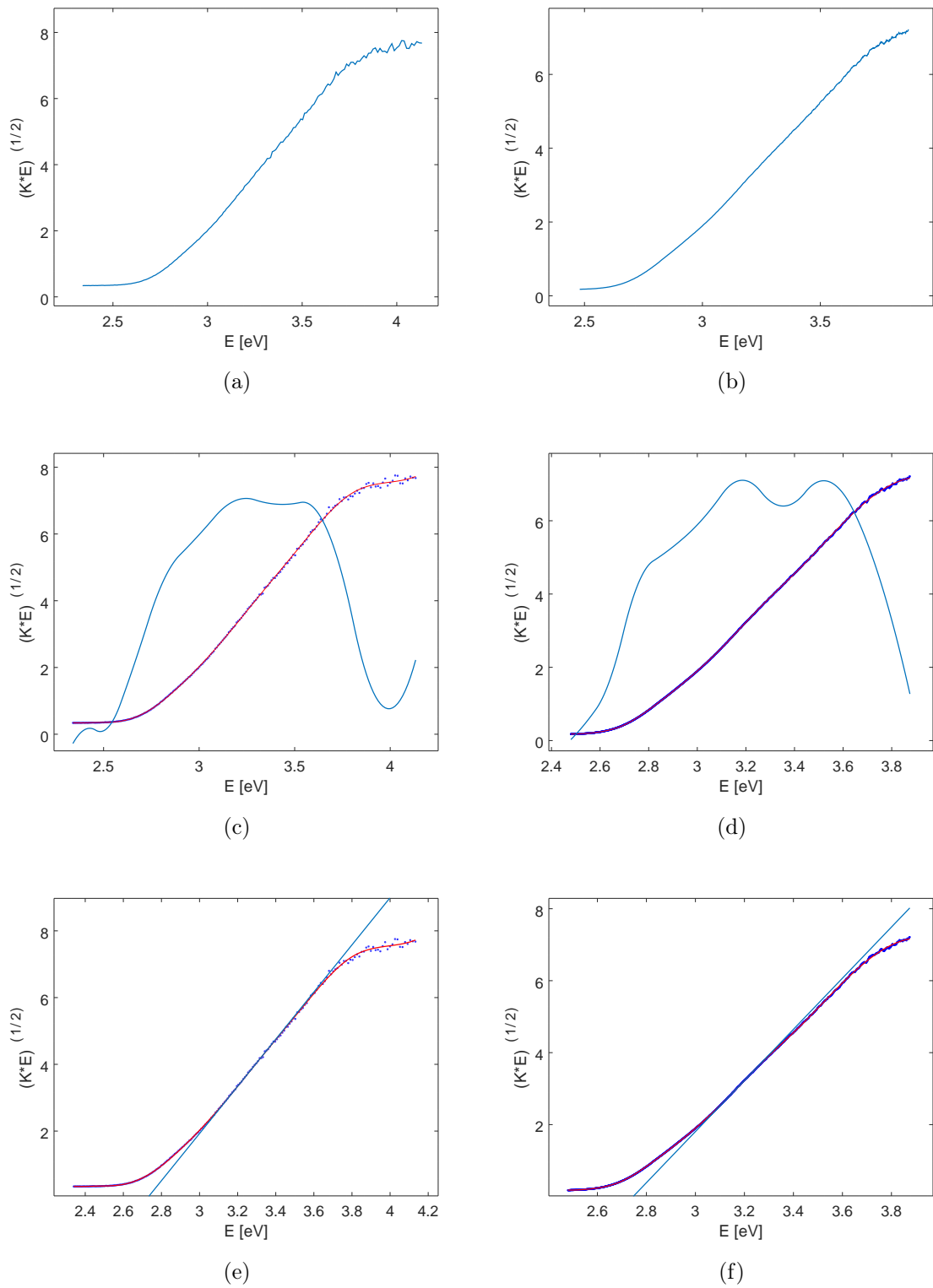
Z obrázků je zřejmé, že v případě hustěji naměřených dat, funkce prokládána body Taucova grafu vykazuje menší šum. Nicméně hodnota energie zakázaného pásu je v tomto případě rovna  $E_g = 3.282$  eV a příliš se neliší od hodnoty získané z měření s krokem 1 nm:  $E_g = 3.285$  eV. Z toho vyplývá, že správnost výsledku není moc ovlivněna hustotou naměřených dat, takže měření s menší hustotou bodů zde může dát celkem přesné výsledky.

## 5.2 Oxid wolframový

Nanočástice oxidu wolframového byly vyprodukovány firmou Lachema Brno. Vzor těchto nanočástic byl naměřen nejdříve s krokem 1 nm a následně stejně jako vzorek ZnO s menším krokem 0.1 nm. V oxidu wolframovém dochází k nepřímému dovolenému přechodu [24], pro který má podle tabulky 3.1 hodnotu  $n = 2$ . Pro vytvoření Taucova grafu tedy použijeme výraz  $(K \cdot E)^{\frac{1}{2}}$ . Níže bude určena energie zakázaného pásu jak pro měření s krokem 1 nm, tak pro měření s krokem 0.1 nm.



Obrázek 5.14:  $\text{WO}_3$ : Závislost reflektance na energii pro měření s krokem a) 1 nm, b) 0.1 nm; Závislost K-M funkce na energii c) 1 nm, d) 0.1 nm

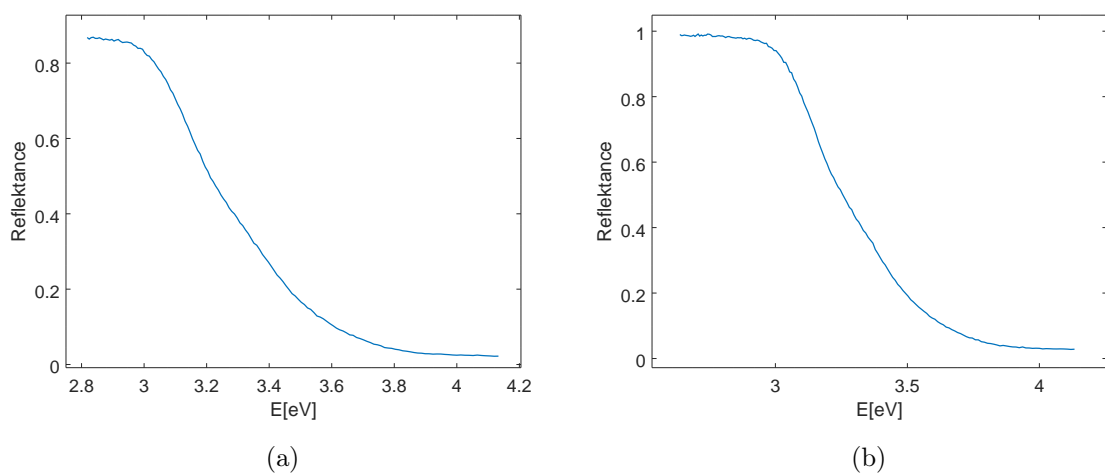


Obrázek 5.15:  $\text{WO}_3$ : Taucův graf a)  $1\text{ nm}$ , b)  $0.1\text{ nm}$ ; Jeho první derivace c)  $1\text{ nm}$ , d)  $0.1\text{ nm}$ ; Hodnoty energie zakázaného pásu: e)  $E_g = 2.727\text{ eV}$ ; f)  $E_g = 2.740\text{ eV}$

Hodnota energie zakázaného pásu byla určena pro měření s krokem 1 nm jako  $E_g = 2.727 \text{ eV}$  ( $\lambda = 454.71 \text{ nm}$ ) a pro měření s krokem 0.1 nm:  $E_g = 2.740 \text{ eV}$  ( $\lambda = 452.12 \text{ nm}$ ) [25]. Hodnota energie zakázaného pásu pro měření s krokem 1 nm a 0.1 nm se u vzorku  $\text{WO}_3$  lišila více než v případě vzorku  $\text{ZnO}$ , nicméně hodnoty jsou si velmi blízké, takže se potvrdilo, že hustota naměřených dat zde opět nemá větší vliv na výslednou hodnotu energie zakázaného pásu.

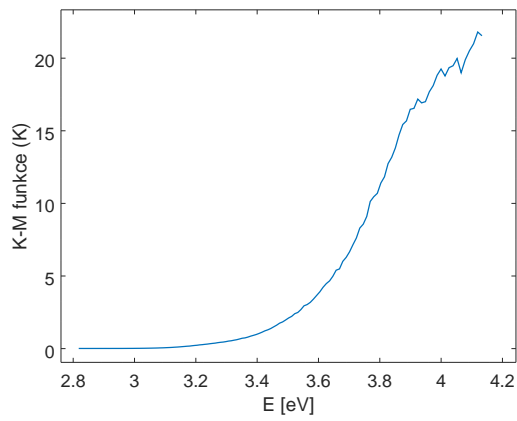
### 5.3 Oxid titaničitý

Vzorek oxidu titaničitého byl komerčně vyráběný materiál od firmy Evonik s označením P25. Níže bude stanovena hodnota energie zakázaného pásu pro obě měření vzorku  $\text{TiO}_2$ . V obou případech byla reflektance měřena s krokem 1 nm. V oxidu titaničitém dochází k nepřímému dovolenému přechodu [26], kterému podle tabulky 3.1 odpovídá hodnota koeficientu  $n = 2$ . Součin Kubelka-Munk funkce  $K$  a energie  $E$  bude tedy umocněn na  $\frac{1}{2}$ .

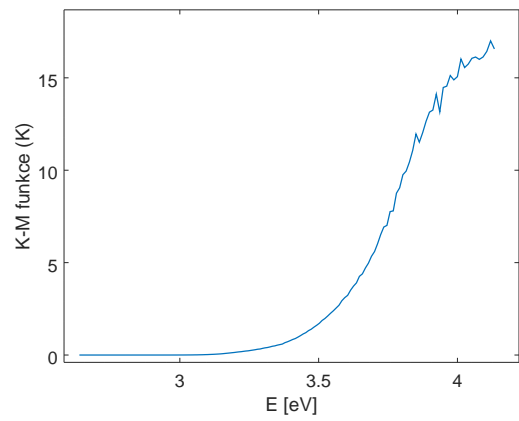


Obrázek 5.16:  $\text{TiO}_2$ : a), b) Závislost reflektance na energii

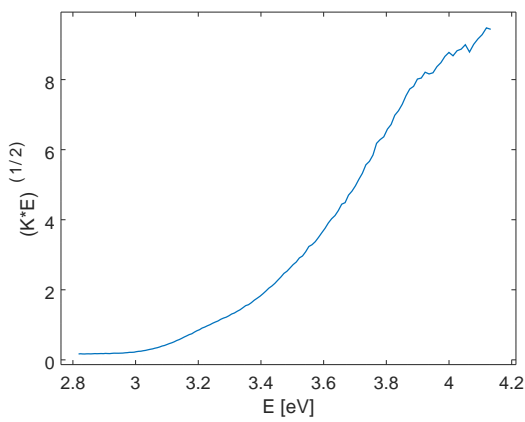




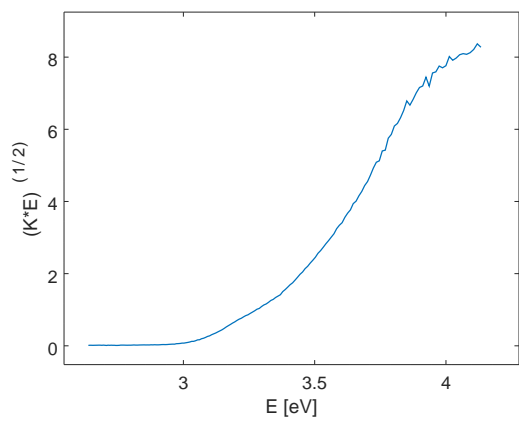
(a)



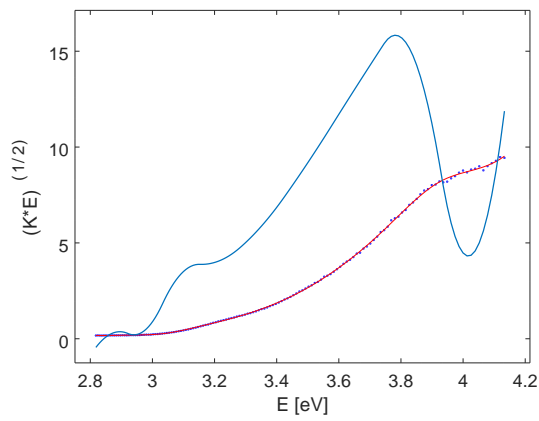
(b)



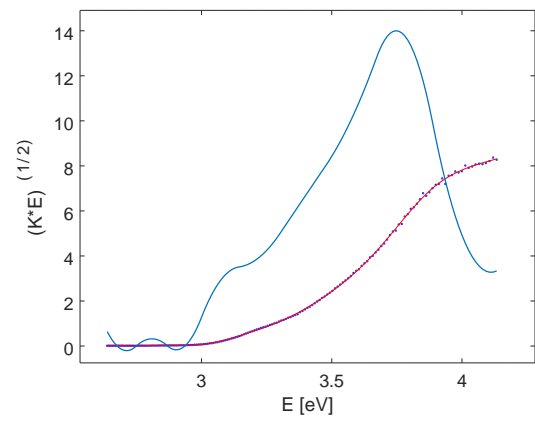
(c)



(d)

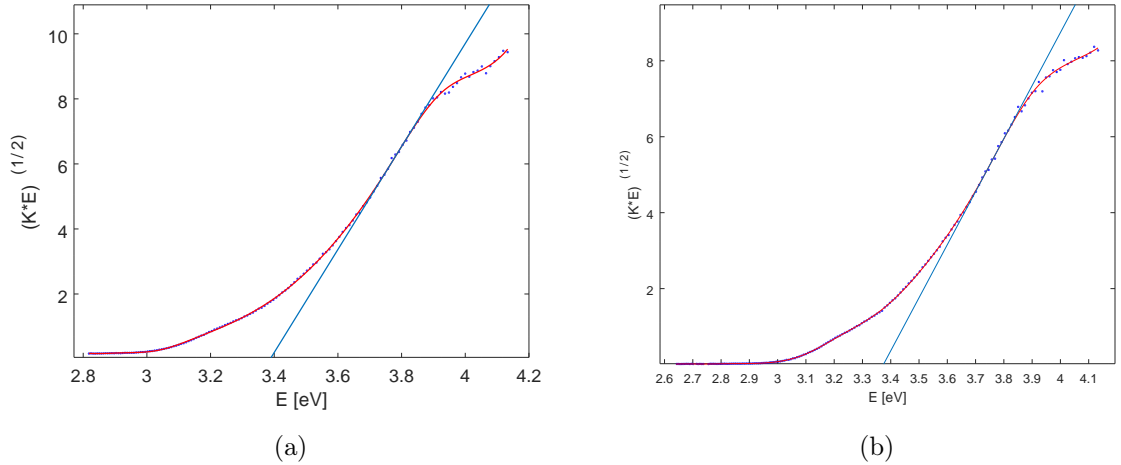


(e)



(f)

Obrázek 5.17:  $\text{TiO}_2$ : a), b) Závislost K-M funkce na energii; c), d) Taucův graf; e), f) Jeho první derivace

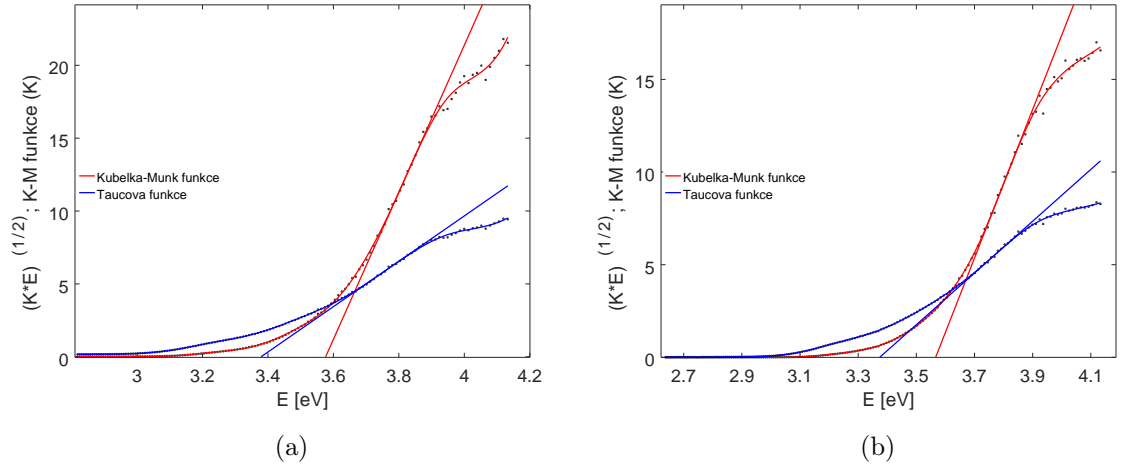


Obrázek 5.18:  $\text{TiO}_2$ : Hodnoty energie zakázaného pásu: a)  $E_g = 3.379 \text{ eV}$ ; b)  $E_g = 3.374 \text{ eV}$

Energie zakázaného pásu vzorku oxidu titaničitého vyšla pro první měření:  $E_g = 3.379 \text{ eV}$ , což odpovídá vlnové délce  $\lambda = 367.1 \text{ nm}$  a pro druhé měření  $E_g = 3.374 \text{ eV}$  což odpovídá  $\lambda = 367.5 \text{ nm}$ . Vypočtené hodnoty energie zakázaného pásu se pro vzorek  $\text{TiO}_2$  liší od hodnoty uvedené v literatuře  $E_g = 3.26 \text{ eV}$  [26]. Možné příčiny tohoto posunu jsou diskutovány v závěru práce.

Občas je možné se v literatuře setkat s jiným přístupem, kde se energie zakázaného pásu určuje z grafu Kubelka-Munk funkce či absorpční hrany. Proč se musí hodnoty difúzní reflektance získané z Kubelka-Munk funkce přepočítávat na hodnoty Taucovy funkce bude názorně demonstrováno níže. Hodnota energie zakázaného pásu určená z grafu Kubelka-Munk funkce namísto Taucova grafu, je totiž nepřesná. Níže bude ukázáno jak se oba grafy i hodnoty liší.

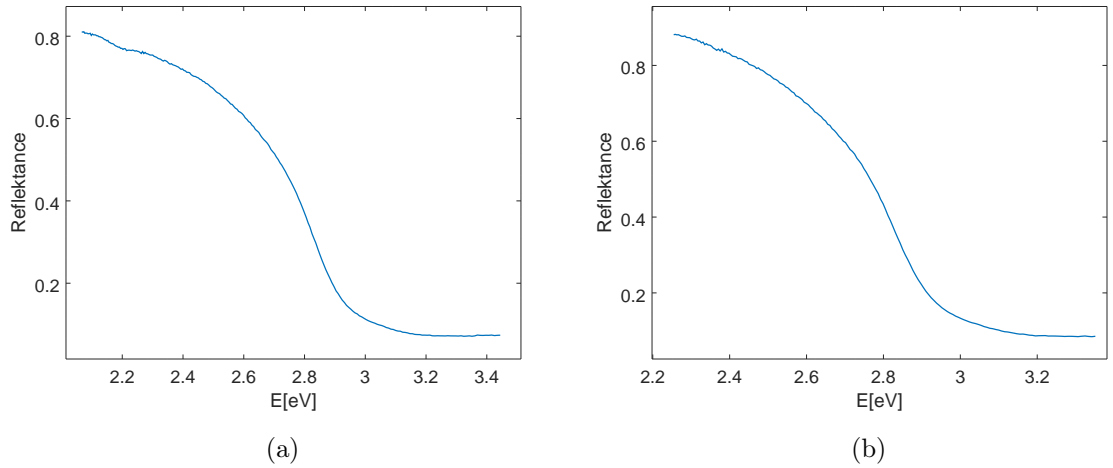
Na obrázku 5.19 lze vidět rozdílné tvary K-M křivky a Taucovy křivky, a také k jakému posunu výsledné energie zakázaného pásu došlo. Pro obě měření vyšel rozdíl mezi hodnotou energie zakázaného pásu určenou z K-M křivky a z Taucovy křivky přibližně  $0.2 \text{ eV}$ . Je tedy zřejmé, že hodnota určená z K-M křivky vykazuje jistou nepřesnost



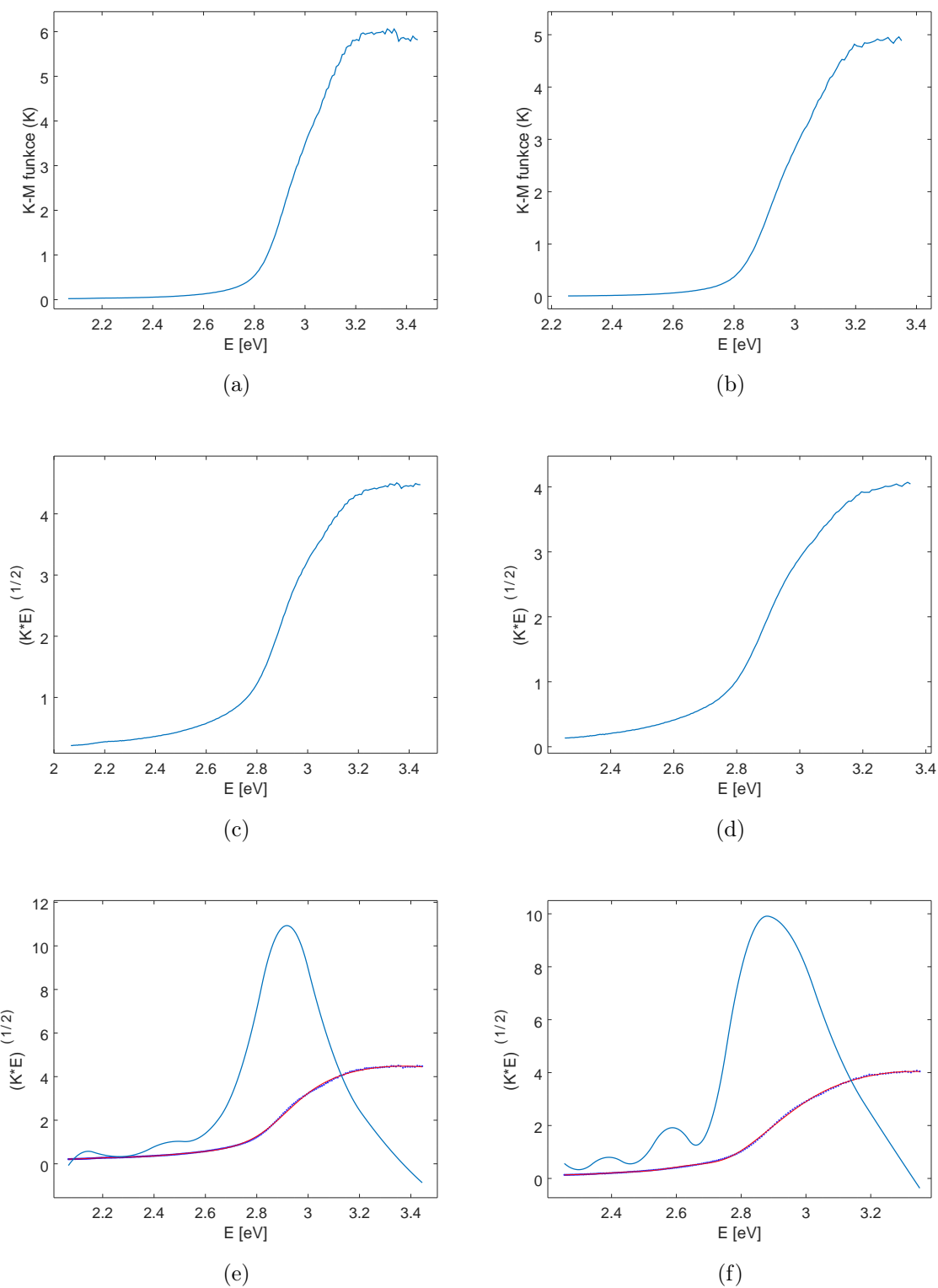
Obrázek 5.19:  $\text{TiO}_2$ : a) K-M graf:  $E_g = 3.576 \text{ eV}$ , Taucův graf:  $E_g = 3.379 \text{ eV}$ ; b) K-M graf:  $E_g = 3.566 \text{ eV}$ , Taucův graf:  $E_g = 3.374 \text{ eV}$

## 5.4 Grafitický nitrid uhlíku

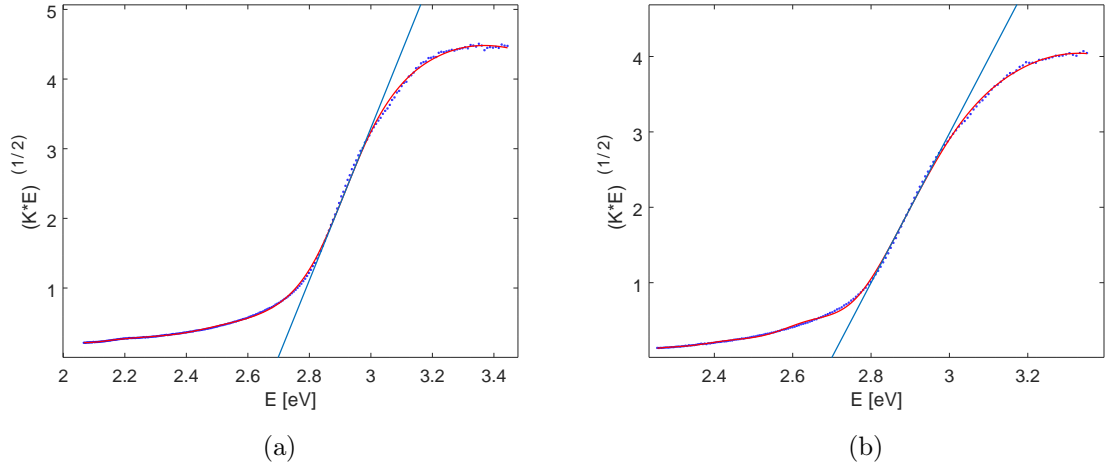
Vzorek grafitického nitridu uhlíku ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) by vyroben v laboratoři CNT zahříváním melaninu při  $550^\circ\text{C}$  po dobu 4 hodin a byl měřen dvakrát s krokem 1 nm. Podle literatury je přechod v ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) nepřímý dovolený [27], hodnota exponentu  $n$  je tedy podle tabulky 3.1 rovna hodnotě  $n = 2$ . Pro vytvoření Taucova grafu se tedy použije výraz  $(K \cdot E)^{\frac{1}{2}}$ . hodnota energie zakázaného pásu je pro obě měření určena níže.



Obrázek 5.20:  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ : a), b) Závislost reflektance na energii

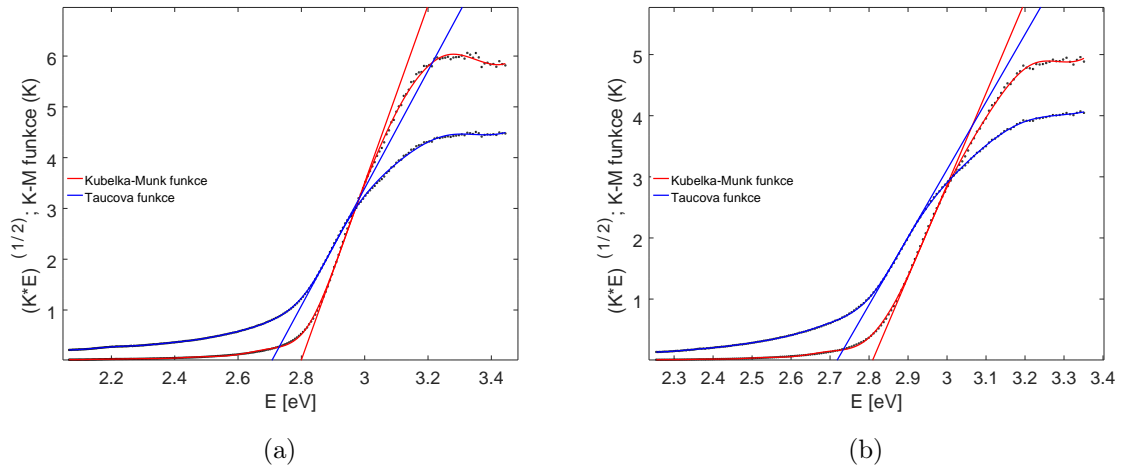


Obrázek 5.21: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a), b) Závislost K-M funkce na energii; c), d) Taucův graf; e), f) Jeho první derivace



Obrázek 5.22: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) Energie zakázaného pásu  $E_g = 2.706$  eV, b) Energie zakázaného pásu  $E_g = 2.718$  eV;

Hodnota energie zakázaného pásu pro vzorek g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> byla stanovena jako  $E_g = 2.706$  eV ( $\lambda = 455.77$  nm) a  $E_g = 2.718$  eV ( $\lambda = 455.76$  nm). Tyto hodnoty odpovídají údajům v literatuře  $E_g = 2.7$  eV [27]. I na vzorku g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bude ukázán rozdíl v hodnotách energie zakázaného pásu určených z K-M grafu a z Taucova grafu.



Obrázek 5.23: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) K-M graf:  $E_g = 2.799$  eV, Taucův graf:  $E_g = 2.706$  eV; b) K-M graf:  $E_g = 2.809$  eV, Taucův graf:  $E_g = 2.718$  eV

Z obrázku 5.23 je opět vidět rozdíl v obou křivkách a výsledcích. Rozdíl v hodnotách energie zakázaného pásu určených z K-M křivky a Taucovy křivky je přibližně 0.09 eV, což je méně než v případě vzorku TiO<sub>2</sub>, ale i tak je rozdíl zjevný.

## 5.5 Shrnutí experimentálních výsledků

Tabulka 5.2 obsahuje všechny výsledky získané v experimentální části. Jsou v ní uvedeny vypočtené hodnoty energie zakázaného pásu pro všechny měřené vzorky nanočástic ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  a  $\text{WO}_3$ ) a pro všechny kroky se kterými se měřila spektra reflektance.

Vzorek	krok 1 nm	krok 1 nm	krok 0.1 nm
$\text{TiO}_2$	$E_g = 3.379 \text{ eV}$	$E_g = 3.374 \text{ eV}$	-
$\text{ZnO}$	$E_g = 3.285 \text{ eV}$	-	$E_g = 3.282 \text{ eV}$
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	$E_g = 2.706 \text{ eV}$	$E_g = 2.718 \text{ eV}$	-
$\text{WO}_3$	$E_g = 2.727 \text{ eV}$	-	$E_g = 2.740 \text{ eV}$

Tabulka 5.2: Shrnutí experimentálních výsledků

# Kapitola 6

## Závěr

Cílem práce bylo seznámit se s problematikou stanovení energie zakázaného pásu pomocí optické spektroskopie a následně vyhodnotit hodnotu energie zakázaného pásu pro vzorky nanočástic oxidu zinečnatého ( $\text{ZnO}$ ), oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ), grafitického nitridu uhlíku ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) a oxidu wolframového ( $\text{WO}_3$ ). Vypočtené hodnoty zakázaného pásu pro všechny vzorky jsou shrnuty v tabulce 5.2. Postup při vyhodnocování energie zakázaného pásu je následující:

1. Vykreslení naměřených dat, graf závislosti reflektance na vlnové délce a výběr vhodného rozsahu dat v okolí absorpční hrany.
2. Přepoččet hodnot vlnových délek na energii.
3. Přepoččet hodnot reflektance za pomoci Kubelka-Munk funkce.
4. Zvolení správného druhu přechodu a sestavení Taucova grafu.
5. Vypočtení numerické derivace a nalezení maxima derivace.
6. Proložení tečnou a nalezení energie zakázaného pásu.

Jak bylo ukázáno na vzorcích  $\text{TiO}_2$  a  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , pro získání správného výsledku je nutné určovat energii zakázaného pásu z Taucova grafu, v jiném případě získáváme rozdílné a nepřesné hodnoty. Pro správné vyhodnocení je také vhodné mít dobrou kvalitu naměřených dat s co nejmenším šumem. Při vyhodnocování se totiž využívá numerické derivace, která je velmi citlivá na šum. Tohoto si je možné všimnout u vzorku  $\text{WO}_3$ . S tím souvisí i disperzní rozdělení velikosti částic vzorku. Vzorek  $\text{WO}_3$  měl velmi

širokou distribuci částic, což nejspíš způsobilo šum a mělo vliv při výpočtu průběhu numerické derivace. Dále byl diskutován vliv hustoty naměřených dat reflektance na výslednou hodnotu energie zakázaného pásu. Tento vliv byl pozorován na vzorcích (ZnO) a (WO<sub>3</sub>). V obou případech byly výsledky velmi podobné, takže lze říct, že hustota naměřených dat nemá pro vzorky studovaných polovodičových nanočástic vliv na výslednou hodnotu energie zakázaného pásu.

Hodnota energie zakázaného pásu vzorku TiO<sub>2</sub> se lišila od hodnot v literatuře. Existuje několik faktorů, které mohly mít vliv na posun hodnoty energie zakázaného pásu u tohoto vzorku. Prvním z nich je velikost částic. Platí, že k posunu k vyšším energiím dochází se zmenšující se velikostí částic [28]. Tento faktor lze ovšem v našem případě vyloučit, vzhledem k tomu, že velikosti částic vzorku TiO<sub>2</sub> se pohybovaly okolo stovek nm. Dále je zde vliv několika fází. Vzorek TiO<sub>2</sub> je podle analýz [29] složen z rutilu, anatasu a amorfnní fáze. Vzhledem k tomu, že energie zakázaného pásu fáze anatasu je  $E_g = 3.2 \text{ eV}$  [30] a rutilu  $E_g = 3.02 \text{ eV}$  [30], ani jedna z těchto fází posun výsledku energie zakázaného pásu k vyšším energiím nevysvětlí. Nicméně vzorek obsahoval kromě těchto fází taky fázi amorfnní. Obecně vzato amorfnní fáze může způsobit rozšiřování zakázaného pásu, takže je možné, že tento posuv mohla způsobit přítomnost amorfnní fáze [31]. Pro přesné určení vlivu, by bylo třeba určit přesné množství amorfnní fáze a sestavit model, který by popisoval její vliv na energii zakázaného pásu.



# Literatura

- [1] KHAN, Ibrahim, Khalid SAEED a Idrees KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, 1-24. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011. ISSN 18785352.
- [2] BYRNE, Ciara, Gokulakrishnan SUBRAMANIAN a Suresh C. PILLAI. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.07.080. ISSN 22133437.
- [3] BRANDŠTETTER, Pavel, Tomáš PAVELEK, Václav SLÁDEČEK a Petr ŠIMONÍK. *Elektronika*. Ostrava: Ediční středisko VŠB-TUO, 2007. ISBN 978-80-248-1481-0.
- [4] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5.
- [5] PALMER, James M. a Barbara G. GRANT. *The art of radiometry*. Bellingham, Wash.: SPIE Press, 2010. ISBN 978-0-8194-7245-8.
- [6] BUKHSHTAB, M. A. *Applied photometry, radiometry, and measurements of optical losses*. New York: Springer, 2012. Springer series in optical sciences, 163. ISBN 978-94-007-2164-7.
- [7] 6.Spektrofotometrie. *Informační systém Masarykovy univerzity: Studijní materiály* [online]. [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el>
- [8] ULERY, April L. a L. Richard DREES. Methods of soil analysis. *Madison, WI: Soil Science Society of America*, 2008. ISBN 978-0-89118-846-9.

- [9] Diffuse Reflectance – Theory and Applications. *PIKE Technologies* [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: [https://www.piketech.com/files/pdfs/PIKE\\_Diffuse-Reflectance-Theory-Applications.pdf](https://www.piketech.com/files/pdfs/PIKE_Diffuse-Reflectance-Theory-Applications.pdf)
- [10] KUBELKA, Paul. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am. A* 1948, 38(5), 448-457.
- [11] YANG, Li a KRUSE Björn . Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A*. 2004, 21(10), 1933-1941. ISSN 1084-7529.
- [12] YANG, Li, Björn KRUSE a Stanley J. MIKLAVCIC. Revised Kubelka–Munk theory II Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media. *Journal of the Optical Society of America A*. 2004, 21(10), 1942-1952. DOI: 10.1364/JOSAA.21.001942. ISSN 1084-7529.
- [13] YU, Peter Y. a Manuel CARDONA. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. 4th ed. New York: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-00709-5.
- [14] MURPHY, A. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, 91(14), 1326-1337. DOI: 10.1016/j.solmat.2007.05.005. ISSN 09270248.
- [15] TAUC, J., R. GRIGOROVI a A. VANCU. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi*. 1966, 15, 627-637.
- [16] Principle of Semiconductor Devices: Chapter 4: p-n Junctions. *Electrical, Computer & Energy Engineering UNIVERSITY OF COLORADO BOULDER* [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <http://ecee.colorado.edu/bart/book/book/chapter4>
- [17] VIEZBICKE, Brian D., Shane PATEL, Benjamin E. DAVIS a Dunbar P. BIRNIE. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica status solidi (b)*. 2015, 252(8), 1700-1710. DOI: 10.1002/pssb.201552007. ISSN 03701972.

- [18] Integrating Sphere Theory and Applications. *Labsphere* [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://www.labsphere.com>
- [19] Integrating Spheres – Introduction and Theory. *PIKE Technologies* [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <http://www.piketech.com/files/pdfs/IntSpheresAN611.pdf>
- [20] Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. *Warwick* [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://warwick.ac.uk>
- [21] JANOTTI, Anderson a Chris G VAN DE WALLE. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*. 2009, 72(12). DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501. ISSN 0034-4885.
- [22] Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra [online]. [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/330205027/Band-Gap-Tauc-Plot-Manuel-Shimadzu-1>
- [23] ÖZGÜR, Ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 2005, 98(4). DOI: 10.1063/1.1992666. ISSN 0021-8979.
- [24] ANITHAA, A.C., N. LAVANYA, K. ASOKAN a C. SEKAR. WO<sub>3</sub> nanoparticles based direct electrochemical dopamine sensor in the presence of ascorbic acid. *Electrochimica Acta*. 2015, 167, 294-302. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.160. ISSN 00134686.
- [25] GONDAL, M.A., M.A. DASTAGEER a A. KHALIL. Synthesis of nano-WO<sub>3</sub> and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis. *Catalysis Communications*. 2009, 11(3), 214-219. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.10.011. ISSN 15667367.
- [26] LÓPEZ, Rosendo a Ricardo GÓMEZ. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2012, 61(1), 1-7. DOI: 10.1007/s10971-011-2582-9. ISSN 0928-0707.

- [27] ZULUAGA, Sebastian, Li-Hong LIU, Natis SHAFIQ, Sara M. RUPICH, Jean-François VEYAN, Yves J. CHABAL a Timo THONHAUSER. Structural band-gap tuning in g-C 3 N 4. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, 17(2), 957-962. DOI: 10.1039/C4CP05164E. ISSN 1463-9076
- [28] FERREIRA, D. L., J. C. L. SOUSA, R. N. MARONESI, J. BETTINI, M. A. SCHIAVON, A. V. N. C. TEIXEIRA a A. G. SILVA. Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*. 2017, 147(15).DOI: 10.1063/1.4999093. ISSN 0021-9606.
- [29] OHTANI, B., O.O. PRIETO-MAHANEY, D. LI a R. ABE. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010, 216(2-3), 179-182. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024. ISSN 10106030.
- [30] GUPTA, Shipra Mital a Manoj TRIPATHI. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. 2011, 56(16), 1639-1657. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1. ISSN 1001-6538.
- [31] ZANATTA, A. R. a I. CHAMBOULEYRON. Absorption edge, band tails, and disorder of amorphous semiconductors. *Physical Review B*. 1996, 53(7), 3833-3836. ISSN 0163-1829.